

50280

50280/1372

ACTA UNIVERSITATIS SZEGEDIENSIS

ACTA PHYSICA ET CHEMICA

NOVA SERIES

TOMUS XVIII

FASCICULI 1-2

**SZEGED, HUNGARIA
1972**





ACTA UNIVERSITATIS SZEGEDIENSIS

ACTA PHYSICA ET CHEMICA

NOVA SERIES

TOMUS XVIII

FASCICULI 1-2

AUSHAF 18 (1-2) 3-101 (1972)

SZEGED, HUNGARIA

1972



Adiuvantibus

L. CSÁNYI, P. FEJES, F. GILDE, P. HUHN, I. KETSKEMÉTY, F. MÁRTA,
L. SZALAY et F. SZÁNTÓ

redigit

KÁLMÁN KOVÁCS

Edit

Facultas Scientiarum Naturalium Universitatis Szegediensis de Attila József nominatae

Editionem curant

G. BERNÁTH, I. GALIBA, M. HALMOS et Á. SÜLI

Nota

Acta Phys. et Chem. Szeged

Szerkeszti

KOVÁCS KÁLMÁN

A szerkesztőbizottság tagjai:

CSÁNYI L., FEJES P., GILDE F., HUHN P., KETSKEMÉTY I., MÁRTA F.,
SZALAY L. és SZÁNTÓ F.

Kiadja

a József Attila Tudományegyetem Természettudományi Kara
(Szeged, Aradi Vértanúk tere 1.)

Szerkesztőbizottsági titkárok:

BERNÁTH G., GALIBA I., HALMOS M. és SÜLI Á.

Kiadványunk rövidítése:

Acta Phys. et Chem. Szeged

ÜBER DIE KONZENTRATIONSDEPOLARISATION UND KONZENTRATIONSLöSCHUNG DER PHOTOLUMINESZENZ VON LÖSUNGEN

C. BOJARSKI, J. DUDKIEWICZ und H. PRUSZKO

Physikalisches Institut der Technischen Hochschule, Gdańsk, Polen

(Eingegangen am 1. Dezember, 1971)

Die Jabłoński'sche Theorie der Konzentrationsdepolarisation wurde auf den Fall großer Konzentrationen der lumineszierenden Substanz verallgemeinert. Der Einfluß auf die Emissionsanisotropie der Selbstausslöschung, den die Anwesenheit nicht lumineszierender Dimere in der Lösung ausübt, wurde berücksichtigt. Der für die Emissionsanisotropie erhaltene Ausdruck wurde mit Experimentalergebnissen, die die Konzentrationsdepolarisation des Rhodamins 6 G in Wasser-Glyzerin Mischlösung betreffen, verglichen. Es wurde festgestellt, daß die Übertragung der Anregungsenergie von Monomeren zu den Dimeren in mehreren Schritten, eine wesentliche Rolle im Prozeß der Konzentrationsdepolarisation der Lumineszenz bei hohen Konzentrationen spielt.

Einführung

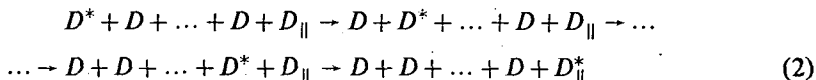
Wie bekannt, kann die Konzentrationsdepolarisation der Photolumineszenz mit der Annahme strahlungsloser Übertragung der Elektronenenergie von angeregten Molekülen D^* der lumineszierenden Substanz zu den nicht angeregten Molekülen D , die räumlich verschieden orientiert sind, erklärt werden [1]. Die verfügbaren Theorien der Konzentrationsdepolarisation zeigen aber nur für kleine Konzentrationen der gelösten Substanz eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment. Bei hohen Konzentrationen ist die Depolarisation geringer als es die Theorien voraussehen [5, 8, 12—14]. Für extrem hohe Konzentrationen wird sogar ein Repolarisationseffekt beobachtet [15—17]. In den oben zitierten Theorien wird der Einfluß der Selbstlöschung auf die Polarisation der Photolumineszenz entweder vollkommen vernachlässigt, oder es wird die Selbstausslöschung nur näherungsweise berücksichtigt [9, 10]. Versuche, den Einfluß der Selbstausslöschung auf die Konzentrationsdepolarisation zu berücksichtigen, wurden mehrmals unternommen. Dabei wurde vorausgesetzt, dass die Löschung der Anregungsenergie bei ihrer Übertragung zwischen den Monomeren stattfindet [2, 7, 18]. Wie bekannt [1, 19, 20] kommen in lumineszierenden Lösungen oft physikalisch-chemische Änderungen vor, welche sich u. a. in einer durch Anwesenheit nicht lumineszierender Dimere verursachten wesentlichen Deformierung der Absorptionsspektren offenbaren. In diesem Fall kann die Konzentrationslöschung der Photolumineszenz in genügend zählen¹ Lösungen durch Folgendes bedingt sein [21]:

¹ Es handelt sich hier um Vernachlässigung der Übertragung von Anregungsenergie durch angeregte Moleküle D^* im normalen Diffusionsprozess.

a) Strahlungslose Energieübertragung von angeregten Monomeren D^* zu nicht lumineszierenden Dimeren $D_{||}$ in nur einem Schritt



b) Strahlungslose Energieübertragung von angeregten Monomeren zu Dimeren in mehreren Schritten:



c) Strahlungslose Energieübertragung von angeregten (D^*)-zu nicht angeregten Monomeren (D), wenn ein Teil der Übergänge zum Verlust der Anregungsenergie führt.

d) Unmittelbare inaktive Absorption des anregenden Lichtes durch Dimere.

Eine interessante Modifikation der FÖRSTER—ORESchen Theorie wurde von SZALAY [14, 22] vorgeschlagen, indem er die Konzentration c mittels $c_0 \eta_0^{-\frac{1}{2}}$ als Einheit ausdrückte und die absolute Quantenausbeute η_0 gleichfalls als Funktion von c betrachtete. Diese Modifikation kann, u. a. wegen der summarischen Behandlung der oben angeführten Lösungsart, als eine angenäherte Methode zur Berücksichtigung des Einflusses der Selbstausschöpfung auf r/r_0 angesehen werden. In der letzten Zeit [25] wurde auf eine Möglichkeit der Berücksichtigung des Selbstausschöpfungseinflusses auf die Depolarisation der Photolumineszenz von Lösungen in der JABŁOŃSKISchen Theorie [5, 23] hingewiesen. In der vorliegenden Arbeit wird ein Versuch vorgenommen, die oben angeführte Theorie auf den Fall der Löschung durch nicht lumineszierende Dimere zu erweitern. Außerdem werden theoretische Ergebnisse mit den experimentell ermittelten verglichen.

Theoretische Überlegungen

Wir beschränken uns hier auf den Fall einer Lösung mit nur zwei Molekülarten: Monomere D und nicht lumineszierende Dimere $D_{||}$. Wir nehmen an, daß die strahlungslose Energieübertragung zu den Monomeren ausschließlich Depolarisation verursacht, während die Energieübertragung zu den Dimeren eine Löschung zur Folge hat. Die Anwesenheit von Löschungszentren (in unserem Fall der Dimere) in der Lösung verursacht, wie bekannt, eine Verringerung der mittleren Lebensdauer des angeregten Zustandes der Moleküle D und gleichzeitig eine Zunahme des Polarisationsgrades der Photolumineszenz. Nach Perrin [26] gilt in diesem Fall die Abhängigkeit:

$$\frac{1}{P} = \frac{1}{P_0} + \left(\frac{1}{P'} - \frac{1}{P_0} \right) \frac{\tau}{\tau_0} \quad (3)$$

wobei P , P' und P_0 die Polarisationsgrade, und zwar P bei einer bestimmten Dimerenkonzentration c'' und Monomerenkonzentration c' , P' bei der Monomerenkonzentration c' und $c''=0$, P_0 den Grundpolarisationsgrad, τ_0 den Wert von τ bei $c''=0$ bedeuten. Der Polarisationsgrad P' im Ausdruck (3) ist keine Konstante, da die Entstehung der Dimere in der Lösung mit einer Abnahme der Monomeren-

konzentration verbunden ist. Es sei weiterhin die vereinfachende² Annahme gemacht, daß der Zusammenhang

$$\frac{\tau}{\tau_0} = \frac{\eta}{\eta_0} \quad (4)$$

gilt, wobei η/η_0 die relative Photolumineszenzausbeute bedeutet. In der Jabłoński-schen Theorie, die das Modell der aktiven Sphäre benutzt, können sowohl die Depolarisation [5, 23] als auch die Löschung [27] mittels folgender sehr einfacher Formeln beschrieben werden, und zwar:

$$\frac{\frac{1}{P_0} - \frac{1}{3}}{\frac{1}{P} - \frac{1}{3}} = \frac{r'}{r_0} = \frac{2}{v'^2} [v' - 1 + e^{-v'}] \quad (5)$$

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{1 - e^{-v''_{D_{II}}}}{v''_{D_{II}}} \quad (6)$$

Hierbei bedeuten r' und r_0 die Emissionsanisotropien [28], die den Polarisationsgraden P' und P_0 entsprechen, η die relative Ausbeute der Photolumineszenz von Monomeren bei der Dimerenkonzentration c'' , η_0 die Ausbeute bei $v''_{D_{II}}=0$. Durch

$$v' = v'c', \quad v''_{D_{II}} = v''c'' \quad (7)$$

werden dagegen entsprechend die Molekülzahlen von Monomeren und Dimeren, bezogen auf die Volumina der aktiven Sphären der Depolarisation (v') und der Löschung (v'') bezeichnet. Verwenden wir in unseren Überlegungen den Ausdruck (6), dann betrachten wir die Löschung der Photolumineszenz durch Dimere genau so wie die Löschung durch fremde absorbierende Substanzen. Es sei bemerkt, daß sowohl v' als auch $v''_{D_{II}}$ Funktionen der mittleren Zahl aktiver Moleküle v , bezogen auf das Volumen v' der aktiven Sphäre, sind. Wird die Annahme gemacht, daß in der Lösung lediglich Monomere und Dimere vorhanden sind und wird durch v'' die mittlere Molekülzahl im Volumen v' bezeichnet, dann erhält man, in Übereinstimmung mit dem Massenwirkungsgesetz, den Zusammenhang

$$v'' = K_v v'^2 \quad (8)$$

und außerdem

$$v' + 2v'' = v \quad (9)$$

wobei

$$v'' = v'c'', \quad v = v'c \quad (10)$$

So bedeutet also v die mittlere Molekülzahl des Farbstoffs im Volumen v' , bei der Annahme, daß alle Moleküle der gelösten Substanz Monomere sind. Die Größe K_v ist die Gleichgewichtskonstante im Dimerenbildungsprozeß, wobei $K_v = K/v'$,

² Die Gl. (4) ist im Fall der Löschung im Grundzustand z. B. infolge der inaktiven Absorption des anregenden Lichtes durch Dimere ganz bestimmt nicht erfüllt. Sie kann jedoch auch im Fall der Löschung im angeregten Zustand nicht erfüllt sein [27].

($K=c''/c'^2$) gilt. Aus (8) und (9) ergibt sich:

$$v' = \frac{\sqrt{1+8K_v v}-1}{4K_v v} v = xv \quad (11)$$

wobei x den Monomergehalt in der Lösung bedeutet. Berücksichtigung von (9)–(11) führt zu:

$$v''_{D_0} = v''c'' = \kappa v'' = \kappa v \frac{1-x}{2} \quad (12)$$

mit $\kappa = \frac{v''}{v'}$. Der Ausdruck (3) erhält unter Berücksichtigung von (5) und nach einfachen Umformungen die Gestalt:

$$\frac{r_0}{r} = \frac{\frac{1}{P} - \frac{1}{3}}{\frac{1}{P_0} - \frac{1}{3}} = 1 + \left[\frac{v'^2}{2(v'-1+e^{-v'})} - 1 \right] \frac{\tau}{\tau_0} \quad (13)$$

Werden schließlich τ/τ_0 durch den in (6) gegebenen Wert von η/η_0 ersetzt und die Zusammenhänge (11) und (12) miteinbezogen, dann erhält man schließlich den Ausdruck:

$$\frac{r_0}{r} = 1 + \left[\frac{v'^2}{2(xv'-1+e^{-v'})} - 1 \right] \frac{1 - e^{-\frac{\kappa}{2}v(1-x)}}{\frac{\kappa}{2}v(1-x)} \quad (14)$$

Der Wert x als auch die Gleichgewichtskonstante K können experimentell auf Grund der Messung von Absorptions- und Emissionsspektren nach der Methode von FÖRSTER [19] und LEVSHIN [29] bestimmt werden. Die Konstante $\kappa = v''/v' = c'_0/c''$ (c'_0 und c''_0 sind hier die den Volumina v' und v'' entsprechenden kritischen Konzentrationen) kann dagegen sowohl aus den Absorptions- und Emissionsspektren des untersuchten Systems [30] als auch unmittelbar durch Vergleich der Experimentalergebnisse (der Konzentrationsdepolarisation und der Konzentrationslöschung) mit den theoretischen Formeln (5) und (6) ermittelt werden. Es ist zu betonen, daß der Ausdruck (14) unter zwei wesentlich vereinfachenden Voraussetzungen hergeleitet wurde. Und zwar sind es: die Annahme der Bedingung (4) und die Vernachlässigung der Beteiligung von nicht angeregten D -Molekülen an der Energieübertragung von D^* nach $D_{||}$, laut Schema (2).

Vergleich mit dem Experiment

Um den Ausdruck (14) mit dem Experiment vergleichen zu können, ist die Kenntnis der Werte x , κ und v' notwendig. In der letzten Zeit wurden [17, 30] Messungen der Konzentrationsdepolarisation und der Konzentrationslöschung der Photolumineszenz von Rhodamin 6 G in einer Wasser-Glyzerin Mischlösung von 5.3 poise Zähigkeit (bei $T=293^\circ\text{K}$) durchgeführt und es wurden u. a. die Werte

x , c'_0 und c''_0 angegeben³. Werden für c'_0 und c''_0 entsprechend die Werte $2.65 \cdot 10^{-3} \text{ M/l}$ und $2.06 \cdot 10^{-3} \text{ M/l}$, welche dem Wert $\eta_0 = 0.8$ (vergl. [17]) entsprechen, angenommen, dann gilt $\kappa_{\text{theor}} = c'_0/c''_0 = 1.288$. Für v' , welches mit c'_0 durch der Abhängigkeit

$$v'_{\text{theor}} = \frac{4}{3} \pi [R^{(1)}]^3 = \frac{4}{3} \pi R_0^3 (1.327)^3 = \frac{(1.327)^3}{c'_0} \quad (15)$$

verknüpft ist [1, 3], wurde der Wert $v' = 3.77 \cdot 10^2 \text{ l/M}$ erhalten. Ein unmittelbarer Vergleich der Experimentalergebnisse für kleine Konzentrationen mit dem Ausdruck (5) ergab $v'_{\text{exp}} = 3.83 \cdot 10^2 \text{ l/M}$, in ausgezeichneter Übereinstimmung mit v'_{theor} . Zur Bestimmung von v'_{exp} in Abb. 1 wurden die der Arbeit [30] entnommenen

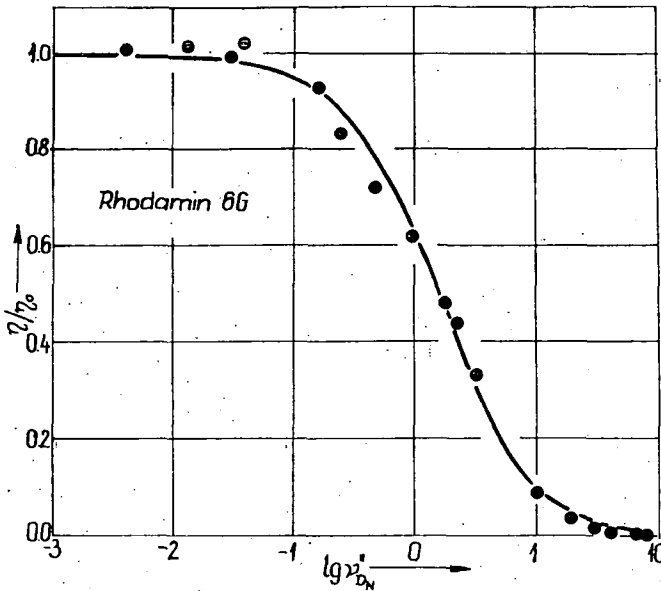


Abb. 1

empirischen Werte von η/η_0 mit dem Ausdruck (6) verglichen. Die beste Übereinstimmung wurde für $v'_{\text{exp}} = 18.20 \cdot 10^2 \text{ l/M}$ erreicht. Die experimentell ermittelten Werte v' und v'' ergeben $\kappa_{\text{exp}} = 4.749$ und unterscheiden sich deutlich von dem Wert $\kappa_{\text{theor}} = 1.288$. In Abb. 2 wurde die Abhängigkeit (14) für κ_{theor} und κ_{exp} graphisch dargestellt. Für $v < 2$ überdecken sich praktisch die beiden Kurven, was ein Beweis für die geringe Rolle der Dimere im Selbstauslöschungsprozess in diesem Konzentrationsbereich ist. Bei höheren Konzentrationen zeigen die Kurven Minima. Das Minimum der Kurve 1 (κ_{exp}) liegt bei niedrigeren v -Werten als das der Kurve 2 (κ_{theor}). Da $\kappa_{\text{exp}} > \kappa_{\text{theor}}$ gültig ist, ist auch $v''_{\text{exp}} > v''_{\text{theor}}$ erfüllt

³ Die aus den Spektren ermittelten Werte von v' , v'' , κ , R'_0 und R''_0 werden weiterhin als theoretische Werte bezeichnet, dagegen werden die sich unmittelbar aus den Vergleich der Ausdrücke (5) und (6) mit dem Experiment ergebenden experimentelle Werte genannt.

und die Kurve 1 entspricht einer erhöhten Löschung (geringerem c_0'' -Wert). In die Abb. 2 wurden auch der Arbeit [17] entnommene experimentelle Werte eingetragen. Nur im Bereich verhältnismäßig kleiner Konzentrationen liegen diese Punkte auf der theoretischen Kurve. Für hohe Konzentrationen, wo der Repolarisationseffekt auftritt, werden

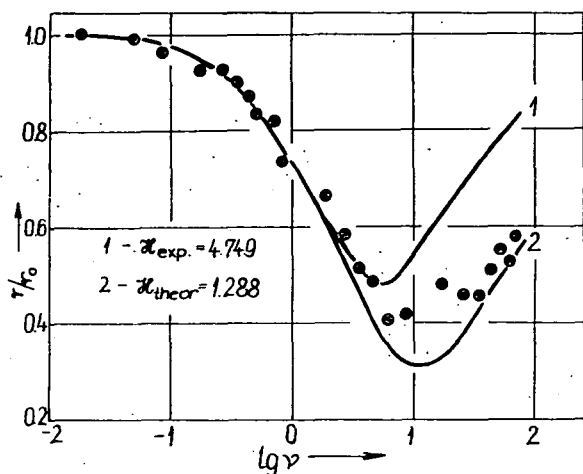


Abb. 2

große Abweichungen der experimentellen Punkte von den theoretischen Kurven, hauptsächlich aber von der Kurve 1, beobachtet, obwohl der Verlauf der theoretischen Kurven qualitativ richtig ist. Es scheint, daß die Ursache dieser Abweichung in dem zu hohen Wert von v''_{exp} gegen $v''_{\text{theor.}}$, und folglich auch von κ_{exp} gegen $\kappa_{\text{theor.}}$ liegt. Dieser zu hohe Wert von v''_{exp} folgt aus der Tatsache, daß die Energieübertragung von D^* zu D_{\parallel} in der Lösung laut Schema (2) verläuft, während der Ausdruck für η/η_0 die Energieübertragung von D^* zu D_{\parallel}

nur in einem Schritt, nach (1) berücksichtigt. So scheint also die erhöhte Effektivität der Energieübertragung von D^* zu D_{\parallel} zweifellos sicher zu sein.⁴

Es sei hier noch bemerkt, daß die in der letzten Zeit entwickelte Theorie der Konzentrationsdepolarisation der Photolumineszenz [35], welche sowohl den Einfluß der Selbstauslöschung auf die Emissionsanisotropie als auch die Energieübertragung nach dem Schema (2) berücksichtigt, die Experimentalergebnisse im ganzen Konzentrationsbereich [17] richtig beschreibt. Dieses ist ein Beweis für die wesentliche Rolle des Energieübertragungsmechanismus nach dem Schema (2) in einer korrekten Beschreibung der Konzentrationsdepolarisation in der Lösung. Wir sind der Meinung, daß sich der oben vorggeführte Versuch, die aus dem Fachschrifttum bekannte Theorie der aktiven Sphäre auf den Fall der Lösung mit hoher Konzentration zu verallgemeinern, nützlich erweist. Dadurch wird nämlich die Notwendigkeit der Berücksichtigung der Energieübertragung in der Konzentrationsdepolarisationstheorie nach dem Schema (2) bestätigt.

⁴ Über diese Art von Energieübertragung wurde in der letzten Zeit sowohl für den Fall der Konzentrationslöschung [32] als auch für die Löschung mittels fremder absorbierender Substanz [33, 34] berichtet.

Literatur

- [1] Förster, Th.: Fluoreszenz organischer Verbindungen Vandenhoeck an Ruprecht, Göttingen, 1951.
- [2] Wawilow, S. I.: J. Physics USSR 7, 141 (1943).
- [3] Förster, Th.: Ann. Phys. 2, 55 (1948).
- [4] Weber, G.: Trans. Faraday Soc. 50, 552 (1954).
- [5] Jabłoński, A.: Acta Phys. Polon. 14, 295 (1955); 17, 481 (1958).
- [6] Ketskeméty, I.: Acta Phys. et Chem. Szeged 1, 29 (1955).
- [7] Galanin, M. D.: Trudy Fis. Inst. AN SSSR 12, 3 (1960).
- [8] Bojarski, C.: Acta Phys. Polon. 22, 211 (1962); 34, 853 (1968).
- [9] Eriksen, E. L., O. Ore: Physica Norwegica 2, 159 (1967).
- [10] Knox, R. S.: Physica 39, 361 (1968).
- [11] Sewtschenko, A. N., W. I. Popetschitz, A. N. Sarshewskij: Dokl. Akad. Nauk SSSR 191, 1025 (1970).
- [12] Szalay, L., B. Sárkány: Acta Phys. et Chem. Szeged 8, 25 (1962).
- [13] Kawski, A.: Z. Naturforsch. 18a, 966 (1963).
- [14] Szalay, L.: Acta Phys. Polon. 26, 511 (1964).
- [15] Feofilov, P. P., B. J. Sweschnikow: Zh. Eksp. Teor. Fis. 10, 1372 (1940).
- [16] Szalay, L., B. Sárkány, E. Tombácz: Acta Phys. et Chem. Szeged 11, 21 (1965).
- [17] Bojarski, C., J. Dudkiewicz: Z. Naturforsch. 26a, 1028 (1971).
- [18] Bojarski, C.: Ann. Physik 8, 402 (1961).
- [19] Förster, Th., E. König: Z. Elektrochem. 61, 344 (1957).
- [20] Levshin, V. L.: Acta Phys. Polon. 26, 455 (1964).
- [21] Levshin, V. L.: Iswest. Akad. Nauk SSSR., Ser. Fiz. 27, 540 (1963).
- [22] Szalay, L.: Ann. Physik 14, 221 (1964).
- [23] Bojarski, C.: Bull. Acad. Polon. Sci. Cl. III 6, 719 (1958).
- [24] Kawski, A.: Preprints of International Conference on Luminescence, Budapest, 1966.
- [25] Bojarski, C.: Zeszyty Nauk. Politechniki Gdańskiej, Elektronika 26, 163 (1970).
- [26] Perrin, F.: J. Physique Radium 7, 390 (1926).
- [27] Jabłoński, A.: Bull. Acad. Polon. Sci. Cl. III 5, 513 (1957); 6, 663 (1958).
- [28] Jabłoński, A.: Acta Phys. Polon. 16, 471 (1957).
- [29] Levshin, V. L., J. G. Baranowa: Optika i Spekt. 6, 55 (1959).
- [30] Bojarski, C., J. Kusba, G. Obermüller: Z. Naturforsch. 26a, 255 (1971).
- [31] Bojarski, C.: Acta Phys. Polon. 25, 179 (1964).
- [32] Bojarski, C.: Z. physik. Chem. Neue Folge (im Druck).
- [33] Bojarski, C.: Acta Phys. Polon. 33, 573 (1968).
- [34] Levshin, V. L., Grineva: Acta Phys. Polon., 34, 791 (1968).
- [35] Bojarski, C., J. Domsta: Acta Phys. Hung., (im Druck).

О КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ДЕПОЛЯРИЗАЦИИ И КОНЦЕНТРАЦИОННОМ ТУШЕНИИ ФОТОЛУМИНЕСЦЕНЦИИ РАСТВОРОВ

Ц. Боярски, Й. Дудкиевич и Х. Пруско

Обобщено теория концентрационной деполаризации фотолуминесценции Яблонского для случая больших концентрации люмине-сцирующего вещества. Учтено влияние на анизотропию эмиссии самотушения, обусловленного присутствием нелюминесцирующих димеров в растворе. Полученное теоретическое выражение для анизотропии эмиссии сравнено с экспериментальными результатами касающимися концентрационной деполаризации родимина 6 Ж в глицериново-водных растворах. Установлено, что перенос энергии возбуждения с мономеров на димеры посредством первоначально невозбужденных мономеров играет существенную роль в процессе концентрационной деполаризации фотолуминесценции в области больших концентрации.

ПРОЦЕССЫ АГРЕГАЦИИ КРАСИТЕЛЕЙ В РАСТВОРАХ ДЕТЕРГЕНТА

Э. ЛЕХОЦКИ и Я. ХЕВЕШИ

Кафедра биофизики университета им. Атилы Йожефа, г. Сегед

(Поступило в Редакцию 1. декабря 1971. г.)

В работе исследованы изменения абсорбционных свойств растворов, содержащих $5 \cdot 10^{-6}$ моль/л родамина 6Ж и $2 \cdot 10^{-6}$ — $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л тионина в зависимости от концентрации детергента, натрий-лаурилсульфата. На основе данных спектров поглощения, средних мицеллярных весов и диализа систем краситель-детергент установлено, что молекулы красителей концентрируются в мицеллах и создается высокая локальная концентрация красителей, на 2—3 порядка больше, чем рассчитанная на весь объем раствора. Это явление убедительно свидетельствует о применимости мицеллярных растворов, как модельной системы, для исследования фотофизических процессов фотосинтеза.

В биологических исследованиях и в частности при изучении различных вопросов фотосинтеза давно используют растворы обработанные детергентами, например для изучения спектрофотометрических и фотохимических свойств нерастворимых в воде хлорофиллов и их производных [1, 2], для выделения и изолирования фрагментов хлоропластов и определения их спектрофотометрических свойств и фотохимической активности [3, 4], а в последнее время растворы детергентов применяются при изучении миграции возбуждающей энергии, как модельная система фотосинтетического аппарата [5—7]. В настоящей работе нам хотелось бы указать на то, что какую важную роль играют в подобных исследованиях мицеллы, образующиеся в растворах детергента.

В растворах детергенты обычно играют двойную роль: с одной стороны, вследствие поверхностно-активных и амфотерных свойств они способствуют растворению трудно растворимых веществ [8], а с другой стороны при определенных концентрациях детергента (при так называемой критической концентрации мицеллообразования, ККМ) в растворах происходит образование мицелл, и при подходящих условиях растворенные вещества могут концентрироваться в мицеллах.

Систематическое исследование спектров поглощения и люминесценции систем краситель-детергент [9—11] привело нас к предположению, что абсорбционные и люминесцентные свойства, а так же передача возбуждающей энергии зависит от концентрации детергента и красителя. Эту зависимость можно объяснить если предположить, что распределение красителя в растворе не равномерно, и вместо концентрации относящейся к равномерному распре-

лению в некоторых местах имеется значительно больше, „локальная” концентрация красителя.

Это последнее свойство растворов детергента, содержащих мицеллы часто не учитывается при оценке спектральных и фотохимических свойств пигментов.

Цель настоящей работы установить, в какой мере молекулы красителей встроятся в мицеллы и концентрируются в растворах детергента, содержащих мицеллы и выяснить возможную роль растворов детергента в спектральных изменениях красителей.

Методы измерения и обсуждение результатов

Исследованы растворы детергента натрий-лаурилсульфата (SLS), родамина 6Ж (Rh), тионина (Th), а также смешанные растворы этих красителей. Способ приготовления растворов и методы измерения электропроводимости и спектров поглощения описаны в работах [9—11]. Средний мицеллярный вес был определен с помощью аналитической ультрацентрифуги, типа G-120 (производство MOM) методом, описанным в работе [12]. Мера встроения красителей в мицеллы определялось методом диализа, основанным на разницу скоростей диффузии между мицеллами и молекулами красителя, находящимися в свободном состоянии.

Смешанные растворы Th и Rh были исследованы, чтобы получить информацию о миграции энергии между этими красителями однако с точки зрения настоящей работы внимание обращено в первую очередь на Th потому, что концентрация Rh в выбранных смешанных растворах была небольшая ($5 \cdot 10^{-6}$ моль/л) и постоянная. Если в растворах краситель-детергента содержание Rh или Th $5 \cdot 10^{-6}$ моль/л тогда спектры поглощения красителей и их смешанных растворов в зависимости от концентрации детергента показывают следующие закономерности [10]. Максимум спектра поглощения мономерной формы Rh расположен при 528 нм. В случае маленьких концентрациях ($2.0\text{—}2.5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) детергента при 496 нм в виде плеча появится полоса, характерная для димера Rh. В спектрах поглощений растворов Th в зависимости от концентрации детергента можно наблюдать полосы с различными интенсивностями, характерные для мономера (602 нм), димера (565 нм) и комплекса краситель-детергента (465 нм). Для более детального познания природы возникновения этих полос в настоящей работе приводятся следующие экспериментальные данные.

При более высоких концентрациях Th и изменении концентрации детергента значительные изменения можно наблюдать в спектрах поглощения. При меньших концентрациях детергента в спектрах растворов, содержащих $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л Th кроме полос мономера, димера и комплекса краситель-детергента наблюдается новая полоса при 640 нм (рис. 1). Интенсивность её максимальна при $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л детергента, и с увеличением концентрации детергента уменьшается, а выше ККМ полностью исчезает. Так как эта полоса появится в спектрах поглощения при высоких концентрациях Th и определенной концентрации детергента и интенсивность её уменьшается с повышением температуры, поэтому можно сказать, что появление этой полосы связано с образованием агрегатов тионина.

В спектрах поглощения смешанных растворов без детергента с постоянной концентрацией ($5 \cdot 10^{-6}$ моль/л) Rh и при высоких концентрациях Th, максимум поглощения Rh, расположенный при 528 нм наблюдается только в виде плеча из-за увеличения поглощения Th (рис. 2). Видно также, что в исследованной области концентрации красителя образование или наличие значительного количества агрегатов не наблюдается.

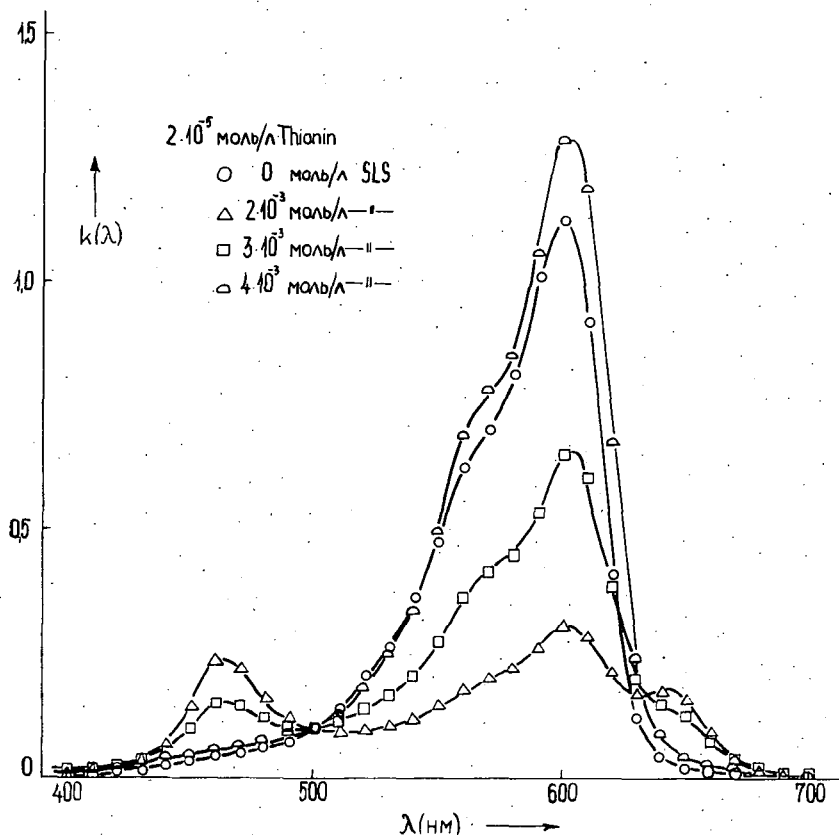


Рис. 1. Спектры поглощения растворов $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л Th при различных концентрациях детергента

В спектрах поглощения смешанных растворов, содержащих $5 \cdot 10^{-6}$ моль/л Rh и $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л Th видно, что при маленьких концентрациях детергента значительно увеличивается интенсивность полосы комплекса краситель-детергента а полоса при 640 нм, характерная для агрегированных форм Th, становится более определенным, и в то же время полоса мономерной формы (при 602 нм) резко уменьшается (рис. 3).

Этот факт, а так же то, что увеличение интенсивности полосы при 640 нм с повышением концентрации Th в области ККМ происходит с одновременным уменьшением интенсивности полосы, соответствующей комплексу краситель-

детергента и мономерной формы Th, указывает на то, что за появление полосы при 640 нм ответственны агрегаты красителя (рис. 4). Можно установить так же, что при более высоких концентрациях Th, из-за присутствия большего количества молекул красителя, полное растворение комплексов красителя и равномерное распределение их происходит только в растворах, содержащих значительное количество мицелл (напр. при $6 \cdot 10^{-3}$ моль/л SLS). К такому заключению можно прийти при исследовании люминесценции систем краситель-детергента.

В области $2 \cdot 10^{-6}$ — $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л концентрации Th в растворах, не содержащих детергента, практически не происходит образование агрегатов красителей, поэтому может казаться странным такая значительная агрегация в растворах с детергентами. Однако, принимая во внимание структуры мицеллы

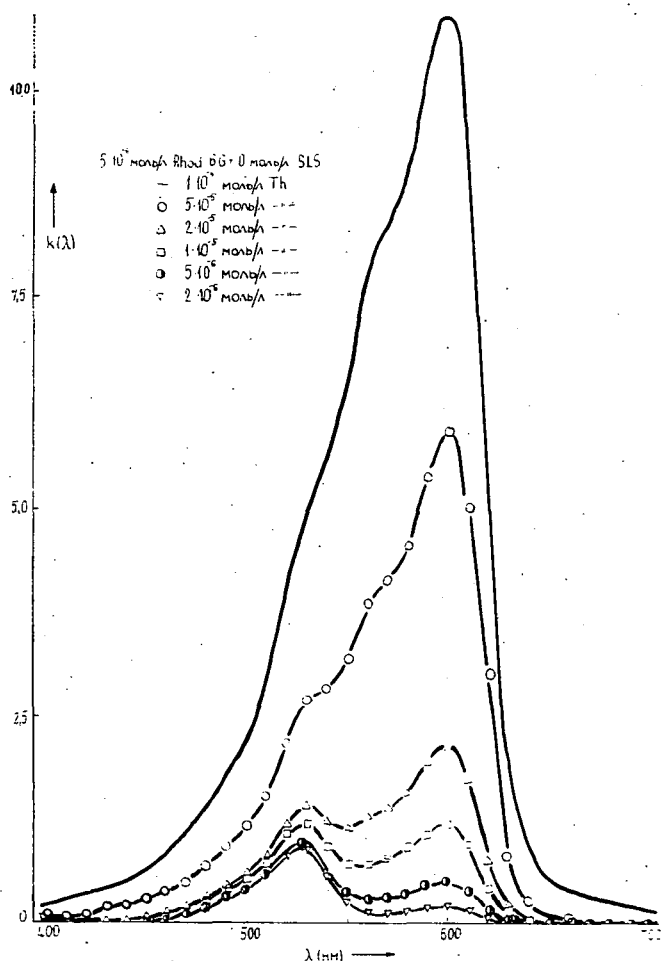


Рис. 2. Спектры поглощения смешанных растворов Rh и Th в воде

[14, 15], можно объяснить это явление. Как известно красители находятся в водной фазе мицеллы, полезный объём — то есть объём водной фазы мицеллы маленький, следовательно локальная концентрация красителя в мицеллах может превышать на несколько порядок концентрацию, рассчитанную на весь объём раствора.

Для доказательства встроения красителей в мицеллы и определения меры встроения мы приводим следующие экспериментальные данные:

а) Максимумы спектров поглощения и люминесценций растворов краситель-детергента смещены на 4—10 нм в сторону длинных волн по сравнению с водным раствором, что указывает на возникновение значительного взаимодействия между красителем и детергентом.

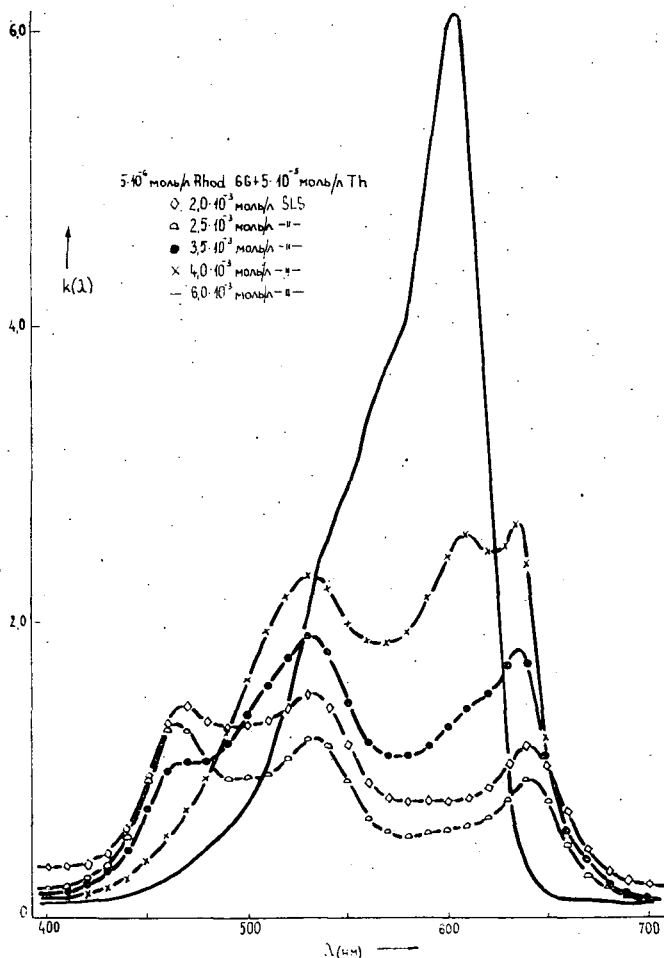


Рис. 3. Спектры поглощения смешанных растворов, содержащих $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л Rh и $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л Th при различных концентрациях детергента

б) После 24 часового диализа растворов, содержащих $4 \cdot 10^{-3}$ моль/л детергента и $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л Rh или Th, мы определяли концентрацию красителей внутри мембрана и во внешнем растворе. Результаты показывают, что молекулы красителя действительно находятся в мицеллах, и в свободном состоянии находится не больше, чем 5—10% красителя (таблица 1.).

в) Если молекулы красителя находятся в мицеллах, то мицеллярный вес увеличивается с количеством молекул красителей, встроенных в мицеллы. Исходя из этого предположения определяли средние мицеллярные веса растворов, содержащих только 4 или $8 \cdot 10^{-3}$ моль/л детергента и растворов содержащих кроме детергента $1 \cdot 10^{-4}$ или $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л Rh. Изменение относительных мицеллярных весов (таблица II.) тоже доказывает, что молекулы красителя действительно находятся в мицеллах.

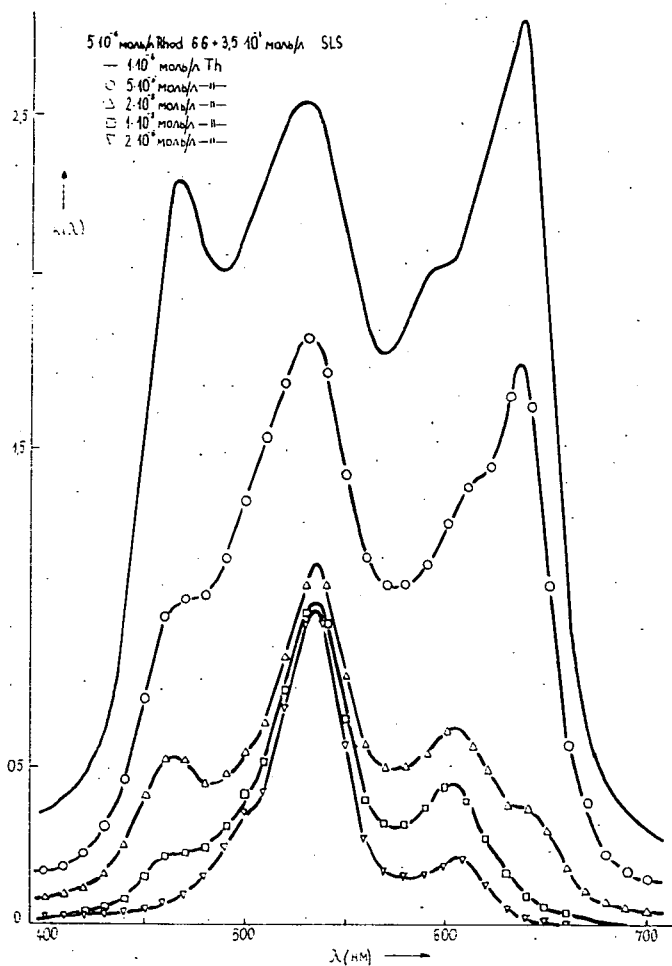


Рис. 4. Спектры поглощения смешанных растворов Rh и Th в присутствии $3,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л детергента

Таблица I
Распределение красителей после диализа

Раствор	Исходное количество красителя ($\times 10^4$ г.)	Количество красителя внутри мембрана		Количество красителя во внешнем растворе	
		($\times 10^4$ г.)	%	($\times 10^4$ г.)	%
$1 \cdot 10^{-4}$ моль/л Rh	9.02	5.27	58.4	3.74	41.4
$1 \cdot 10^{-4}$ моль/л Rh $4 \cdot 10^{-2}$ моль/л SLS	22.55	23.35	103.5	—	—
$1 \cdot 10^{-4}$ моль/л Th	5.28	3.25	61.6	2.04	38.6
$1 \cdot 10^{-4}$ моль/л Th $4 \cdot 10^{-3}$ моль/л SLS	13.18	13.58	103.0	0.44	3.4

После того, как строение и концентрирование молекул красителей в мицеллах можно принять экспериментально доказанным, открывается возможность более детального изучения выше описанных изменений спектров поглощения.

По соображениям и расчётам Мукарджи и соотрудников [16], на основе измерения электропроводимости определяли число индуцированных красителем мицелл, предполагая, что в среднем из 100 ионов LS^- образуется одна мицелла (таблица III). В этой таблице C_{SLS} обозначает концентрацию детергента, $M(LS^-)$ — доля

Таблица II

Изменение мицеллярных весов растворов при различных концентрациях детергента и родамина 6Ж

C_{Rh} (моль/л) \ C_{SLS} (моль/л)	0	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$
$4 \cdot 10^{-3}$	100	136	235
$8 \cdot 10^{-3}$	100	141	220

мицеллизированных ионов LS^- (в %), $M(c)$ — концентрацию мицеллизированных ионов LS^- , $M(n)$ — число мицеллизированных ионов LS^- , и N — число индуцированных мицелл, образованных в растворе. Полученные данные показывают, что количество мицелл увеличивается с повышением концентрации

Таблица III

Определение количества мицеллы при различных концентрациях детергента в присутствии красителей

$C_{SLS} \cdot 10^{-3}$ (моль/л)	$M(LS^-)$ %	$M(c)$ (10^{-5} моль/л)	$M(n)$ ($\times 10^{19}$)	N ($\times 10^{17}$)
3.0	1.3	3.9	2.35	2.35
3.5	2.5	8.8	5.27	5.27
4.0	3.0	12.0	7.23	7.23
6.0	3.4	20.4	12.29	12.29

детергента, а так же, что оно практически не зависит от концентрации красителя.

Зная число мицелл и концентрацию красителя, находящегося в мицеллах и предполагая равномерное распределение красителя, можно рассчитать среднее количество молекул красителя на одну мицеллу и расстояние R между молекулами красителя в мицелле [16, 6]. Результаты расчётов выше ККМ детергента приведены в таблице IV., где $F(n)$ означает число молекул красителя в мицеллах при предположении, на основе данных диализа 90%-ое встроение красителя, $M(Fn)$ — число молекул красителя на мицеллу, и R — среднее расстояние между молекулами красителя. Следует отметить, что полученное число молекул красителя на мицеллу в области ККМ находится в хорошем согласии с данными других авторов [16, 6].

Таблица IV

Количество красителей в одной мицелле и расстояние между молекулами красителей

С _{Тн} (моль/л)	C _{SLs} · 10 ⁻³	3.0		3.5		4.0		6.0	
	F(n) · 10 ¹⁷	M(Fn)	R(Å)	M(Fn)	R(Å)	M(Fn)	R(Å)	M(Fn)	R(Å)
0	27.1	12	43	5	100	4	125	2—3	250
2 · 10 ⁻⁶	38.0	16	31	7	71	5	100	3	170
5 · 10 ⁻⁶	54.2	23	22	11	45	8	62	4—5	110
1 · 10 ⁻⁵	81.3	35	14	16	31	12	42	7	71
2 · 10 ⁻⁵	135.5	58	9	26	19	19	26	11	45
5 · 10 ⁻⁵	298.1	127	4	57	9	41	12	24	21
1 · 10 ⁻⁴	569.2	242	2	108	5	79	6—7	46	11

Сравнивая изменение спектров поглощения с данными таблицы IV. абсорбционные изменения T_h становятся более ясными. Взаимодействия между молекулами красителя и между молекулами красителя и детергента, приводящие к увеличению интенсивности полос комплексов и агрегатов, или к уменьшению полосы мономерной формы, зависят от локальной концентрации красителя, которая в этом случае пропорциональна расстоянию между молекулами красителя. Если в растворе имеется довольно большое количество мицелл (напр. в растворе, содержащем $6 \cdot 10^{-3}$ моль/л детергента), тогда расстояние между молекулами красителя больше, взаимодействие между ними незначительное и следовательно спектры поглощения являются бесструктурными. При высоких концентрациях красителя молекулы находятся близко друг к другу, и за счёт уменьшения концентрации мономерной формы красителя образуются димеры, комплексы краситель-детергента и в значительном количестве агрегаты высшего порядка. Значит, на основе экспериментальных данных можно сказать, что в растворах детергента, содержащих мицеллы создаётся локальная концентрация красителя, которая по нашим приближенным расчётам может быть на 2—3 порядка больше, чем расчётная концентрация

красителя. Поэтому понятно, что спектры поглощения растворов краситель-детергента показывают такие значительные изменения по сравнению со спектрами водных растворов без детергента.

Нам ясно, что эти данные необходимо учитывать при изучении и оценке передачи возбуждающей энергии. Однако, вероятно, что явление концентрирования красителей, найденное в растворах детергента нужно принимать во внимание и в других исследованиях. В месте тем явление концентрирования красителей в растворах детергента убеждает нас в применимости мицеллярных растворов для исследования миграции возбуждающей энергии при фотосинтеза.

* * *

Авторы считают своим долгом выразить искреннюю благодарность профессору Л. Салаи, руководителю Кафедры биофизики, за ценные советы при подготовке статьи, и Ш. Шипош и И. Декань за выполнение экспериментов по ультрацентрифугированию.

Литература

- [1] Krasnovsky, A. A., G. P. Brin: DAN SzSzSzR **63**, 163 (1948).
- [2] Brin, G. P., A. A. Krasnovsky: Biohimija **22**, 776 (1957).
- [3] Bacon, K., L. P. Vernon: Biochemistry **6**, 2221 (1967).
- [4] Briantais, J. M.: Photochem. Photobiology **5**, 135 (1966).
- [5] Teale, F. W. J.: Nature **181**, 416 (1958).
- [6] Singhal, G. S., E. Rabinowitch, J. Hevesi, V. Srinivasan: Photochem. Photobiology **11**, 531 (1970).
- [7] Mathis, P.: Photochem. Photobiology **9**, 55 (1969).
- [8] Reske, G.: Z. Naturforsch. **24a**, 17 (1969).
- [9] Hevesi, J., E. Lehoczki, E. Bálint: Zs. Pribl. Spektr. **13**, 458 (1970).
- [10] Hevesi, J., E. Bálint, E. Lehoczki: Acta Phys. Polon. Sci. A **38**, 185 (1970).
- [11] Bálint, E., Lehoczki, J. Hevesi: Acta Phys. et Chem. Szeged, **17**, 15 (1971).
- [12] Elias, H. G.: Ultracentrifugen-Methoden (Beckman Instruments G. m. b. H., Munich, 1961).
- [13] Hevesi, J., Zs. Rózsa: Acta Phys. et Chem. Szeged, **17**, 119 (1971).
- [14] Winsor, P. A.: Chem. Rev. **68**, 1 (1968).
- [15] Schönfeldt, N.: Oberflächenaktive analogerungsprodukte des äthylenoxyds (Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart, 1959).
- [16] Mukarjee, P., R. Y. Mysels: J. Amer. Chem. Soc. **77**, 2937 (1955).

DYE-AGGREGATION IN DETERGENT SOLUTIONS

E. Lehoczki, J. Hevesi

The absorption of light of $5 \cdot 10^{-6} M$ solutions of Rhodamine 6 G with Thionine in the concentration range $2 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-4} M$ was studied. From the absorption spectra, the micellar weight (obtained with ultracentrifugation method) and the dialysis of the dye-detergent solutions it was concluded that 2–3 times higher local concentration of dye exists within the micelles than outside. This aggregation should be considered as a model system in spectroscopical, photochemical and energy migration studies of photosynthetic pigment systems and chloroplast fragments.

SOME INVESTIGATIONS ON LUMINESCENCE CENTRES OF (ZnCd)S:Cu, Cl

By

L. SZÖLLÖSY and GY. GARAB

Institute of Experimental Physics, Attila József University, Szeged

(Received June 20, 1971)

Luminescence emission spectra and decay characteristics of (ZnCd)S:Cu, Cl phosphors as a function of temperature were measured. Certain regions of the spectrally resolved decay characteristics cannot be explained by the accepted donor-acceptor pair emission mechanism.

Recent investigations on the luminescence of ZnS crystal phosphors [1—3] demonstrated that the so-called donor-acceptor model of PRENER and WILLIAMS [4, 5] can be well used for the interpretation of the green luminescence band emitted by the G—Cu centre. This has been verified experimentally by SHIONOYA *et al.* [1, 2], chiefly by detailed investigations on the decay characteristics.

On the basis of analogous properties of (ZnCd)S mixed crystals it is supposed that luminescence centres of the same type are formed in these crystals as those found in ZnS. Though numerous data on the luminescence of (ZnCd)S mixed crystals are to be found in literature, investigations on the validity of the donor-acceptor pair model are not known. The papers published up to now predominantly dealt with the effect of changes in CdS concentration on the emission spectra and on the spectrally unresolved decay characteristics [6, 7]. With increasing CdS concentration the nearest-neighbour distances increase and the band gap decreases [8] in consequence of the distortion of the valence band [9], therefore the emission is shifted towards lower energies. The present paper deals with some results of our investigations on (ZnCd)S luminescence, chiefly with respect to the validity of the PRENER—WILLIAMS-model.

Experimental

The material used was $(\text{Zn}_{0.9}\text{Cd}_{0.1})\text{S}:\text{Cu}, \text{Cl}$ (with $2 \cdot 10^{-2}$ g/g Cu of 5μ particle size). The powder was placed in the sample-holder without binding material and smoothed.

In measuring emission spectra the 366 and 406 nm bands of the light of a HBO 200 high pressure mercury lamp were selected with a quartz prism monochromator (Zeiss SPM-2). The luminescence light incident on the multiplier (EMI type 9558 AQ) passed through another monochromator SPM-2; the photocurrent of the multiplier was recorded by a compensograph (Zeiss G1B1).

The same optical arrangement was used for measuring the spectrally resolved

decay characteristics,— with the difference that the exciting light was periodically interrupted by a rotating disk, and the time dependent changes in the luminescence intensity were observed and photographed with an oscilloscope EMG type 4401. The measurements were made between 90°K and 520°K in both cases. Spectrally unresolved decay characteristics were also investigated; a similar mechanical phosphoroscope as described above was built up for this sake. The spectrally unresolved characteristics were determined between 300°K and 520°K.

Results and discussion

The emission spectra of the (ZnCd)S:Cu, Cl, measured and normalized for two exciting wavelengths at seven different temperatures, are to be seen in Fig. 1. The spectra N° 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 belong to the temperatures 90, 190, 300, 320, 420, 470, and 520°K, respectively. As it can be seen from the figure, at 90°K a second band appears besides the principal band, more distinctly with exciting light of 366 nm, less expressed in case of excitation with 406 nm. This additional band is weak at 190°K; it cannot be observed at room-temperatures. According to [6] the principal band can be ascribed to G—Cu centres; this is supported by the temperature dependence of the spectra. The thermally unstable additional band can be attributed to the blue luminescence of the so-called B—Cu centres.

The shift of the emission peak of the principal band (see Fig. 2a) is similar but somewhat less as that of the emission peak of the G—Cu band of ZnS. The same can be said of the changes in halfbandwidth (see Fig. 2b). (Because of the additional band, the half values of the half-band width are plotted in the figure.)

The shape of the spectrally unresolved decay characteristics can be approximated by two hyperbolas, as suggested in [7]; this also indicates the presence of a complex mechanism. From our results, the temperature dependence of the decay times $\tau_{1/2}$ and $\tau_{1/5}$ are shown in Fig. 3. The decay times decrease exponentially with increasing temperatures; then, from about 450°K, a much steeper exponential dependence is valid. To our knowledge, exponential dependence of the τ -values on temperature has not been found hitherto; the temperature dependence of the spectrally unresolved decay characteristics is, however, in good accordance with earlier results [6].

From our measurements concerning the spectral changes in decay time at 90°K, we found that the $\tau_{1/2}$ and $\tau_{1/5}$ values of the B—Cu band are lower by about 1.5 orders of magnitude than those of the G—Cu band. The results of our measurements at 190°K are presented in Fig. 4. At this temperature, as a comparison with Fig. 1. shows, the role of the B—Cu band is insignificant. The sudden breakdown of the curve, which, at the first sight, could be attributed to the effect of the B—Cu band, is however to be found at temperatures up to 420°K, where the B—Cu band cannot be observed at all.

According to the PRENER—WILLIAMS model the following relations hold for the energy of emission and the probability of radiative transition, respectively:

$$E(r) = E_g - (E_a + E_d) + \frac{e^2}{Kr}$$

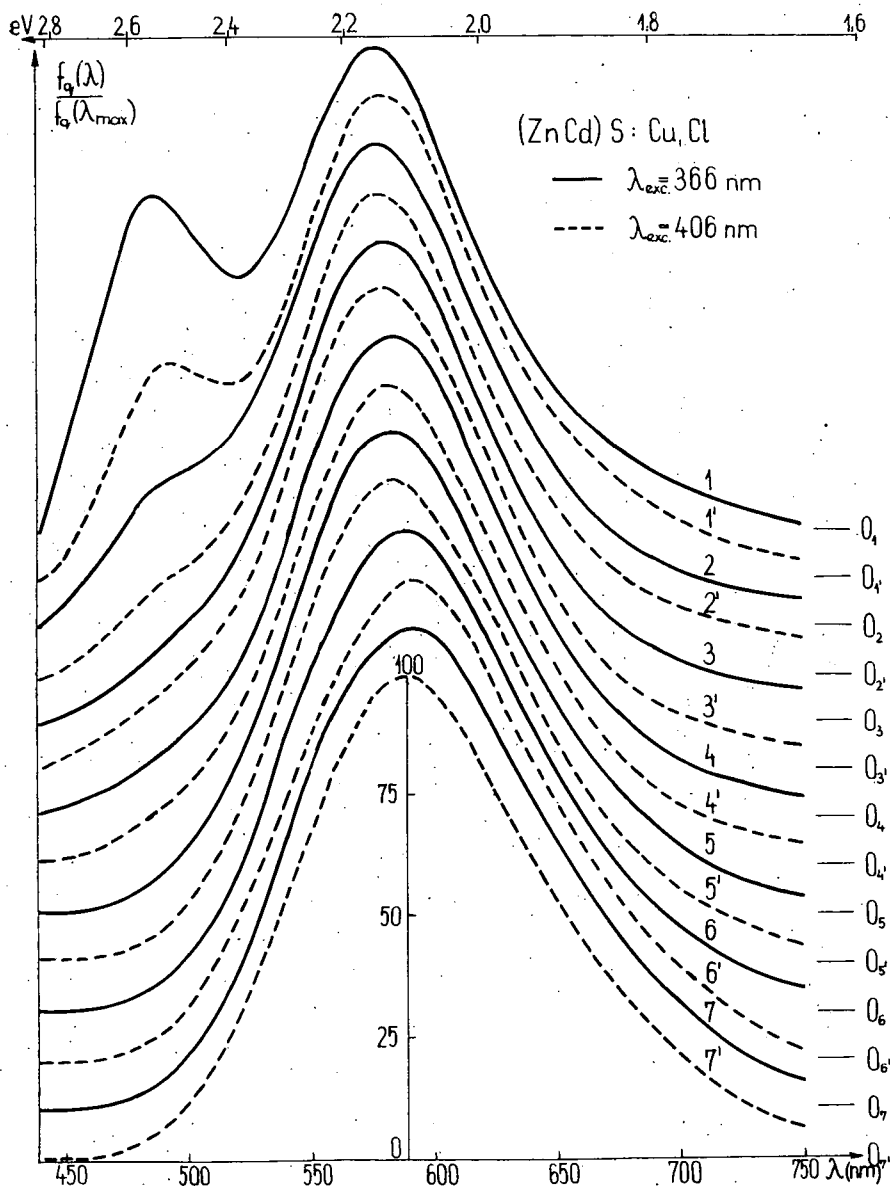


Fig. 1

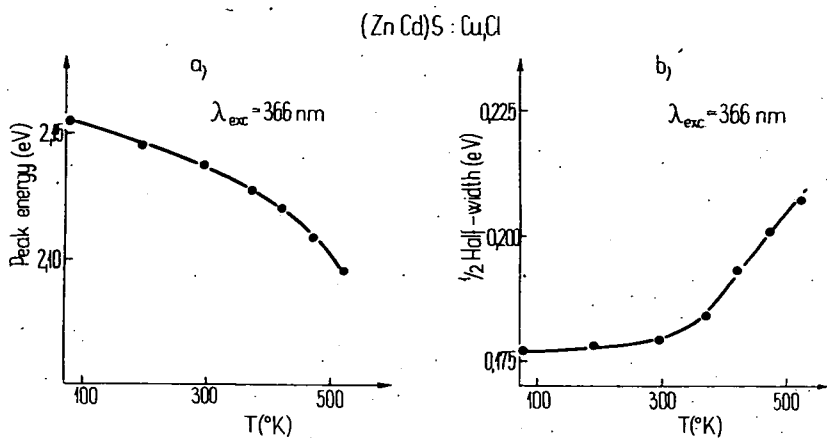


Fig. 2

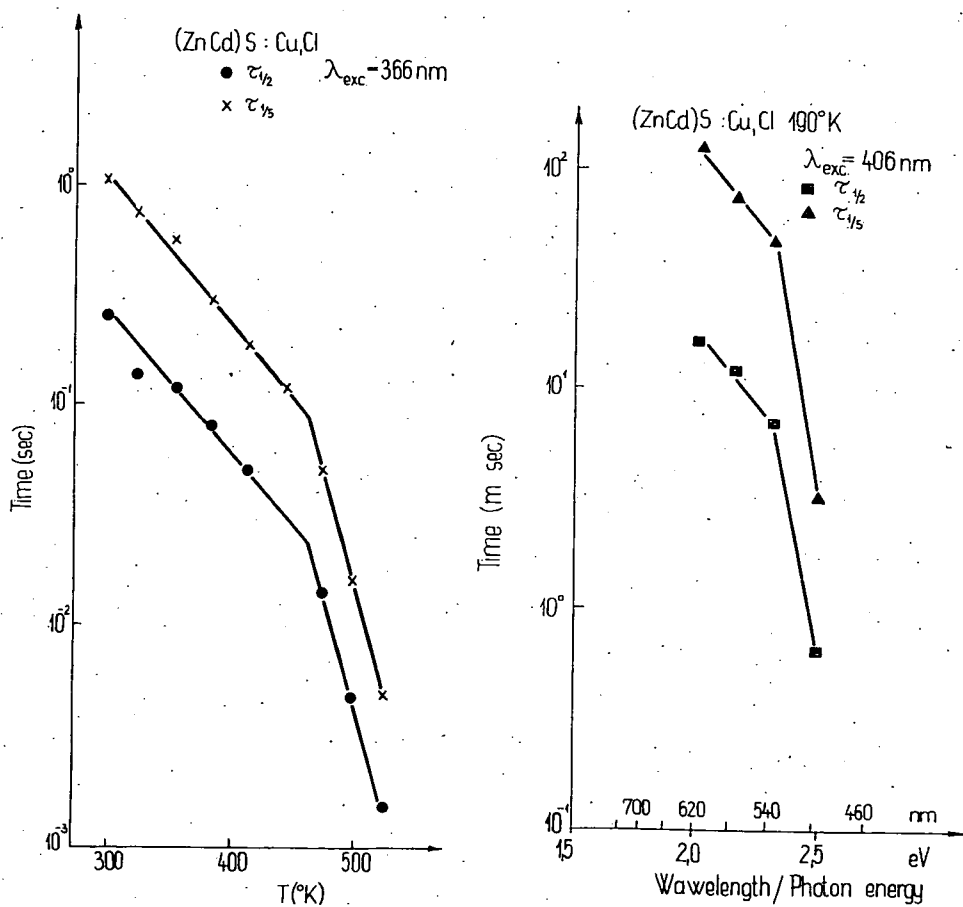


Fig. 3

Fig. 4

and

$$W(r) = W_{\max} \exp \left(-\frac{r}{r_d} \right),$$

where E_g is the band-gap width, E_a and E_d the distance of the acceptor and donor levels from the respective bands, e the elementary charge, K the static dielectric constant, r the distance between donor and acceptor, r_d the half of the Bohr radius of the donor.

On this basis, the dependence of the decay time, more exactly of its logarithm, on the energy of transition could be calculated, taking the decay time proportional to the inverse of the transition probability. After introducing suitable constants the following relation was obtained:

$$\ln \tau = \frac{1}{(E - E_0) K_0} - W_0, \quad E - E_0 > 0.$$

This is a hyperbola, which can be considered as represented by the region 700 to 540 nm in figures 4 and 5; (where the descending branch of the hyperbola is approximated by a straight line). The sharp breakdown of the decay characteristic cannot be interpreted by the PRENER—WILLIAMS model. It may be explained by the following suggestions: 1. In mixed crystals the perturbation levels of the donor can be supposed to overlap the conduction band in consequence of the decrease of the band gap with increasing CdS concentration; this would result in altering the probability of recombination of the electrons.

2. The electrons may get into the conduction band by thermal excitation. Both suppositions are equivalent with the assumption that in this region the SCHÖN—KLASENS model is valid rather than the PRENER—WILLIAMS model.

3. A further possibility of explanation might be sought in SHIONOYA's supposition, according to which the experimentally measured Gauss curve of the emission would result from the sum of Gauss curves corresponding to different pair distances.

Similar results were found in our measurements on (ZnCd)S:Ag, Cl phosphors.

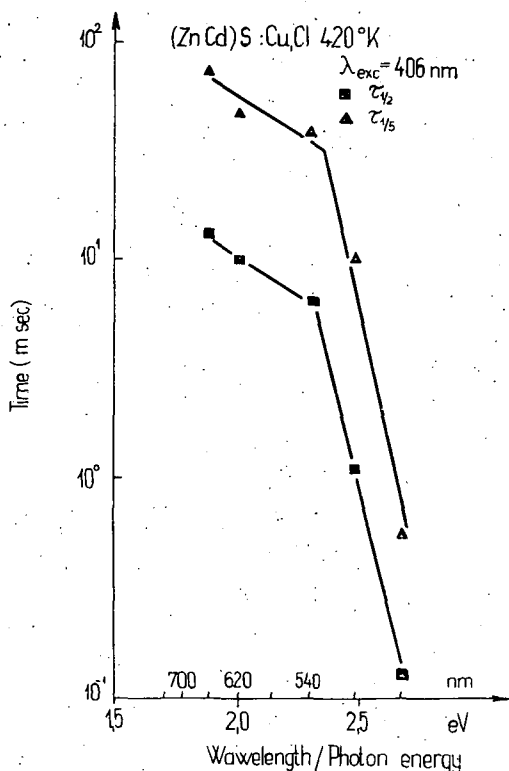


Fig. 5

Further investigations on the emission spectra and decay characteristics of the broad-band luminescence of (ZnCd)S:Cu, Cl phosphors and on connections between luminescence and photoconductivity are in course.

* * *

The authors are indebted to thanks to Prof. I. KETSKEMÉTY, director of the Institute for his interest in their work.

References

- [1] Era, K., S. Shionoya, Y. Washizawa: J. Phys. Chem. Solids **29**, 1827 (1968).
- [2] Era, K., S. Shionoya, Y. Washizawa, H. Ohmatsu: J. Phys. Chem. Solids **29**, 1843 (1968).
- [3] Shionoya, S.: J. Lumin. **1**, **2**, 17 (1970).
- [4] Prener, J. S., F. E. Williams: J. Electrochem. Soc. **103**, 342 (1956).
- [5] Apple, E. F., F. E. Williams: J. Electrochem. Soc. **106**, 224 (1959).
- [6] Лёвшин, В. Л.: Фотолюминесценция жидких твёрдых веществ
Гос. изд. техн-теор. Москва 1951 Ленинград
- [7] Leverenz, H. W.: An Introduction to Luminescence of Solids. John Wiley and Sons, Inc., New York (1950).
- [8] Shionoya, S.: In: Luminescence of Inorganic Solids (Edited by P. Goldberg) Chap. 4. Academic Press, New York (1966).
- [9] Biter, W. J., F. E. Williams: J. Lumin. **3**, 395 (1971).

ОБ ИСТОЛЬКОВАНИИ ЦЕНТРОВ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ (ZnCd)S:Cu, Cl

Л. Сёллёши и Дь. Гараб

Исследовались спектры излучения люминесценции и характеристики затухания (ZnCd)S:Cu, Cl фосфоров в зависимости от температуры. На основе спектрально разложенных характеристик затухания показано отличие механизма излучения предлагаемой до сих пор модели донора-акцептора.

C.P.D. MEASUREMENTS ON OXIDIZED SILICON SURFACES

By

Á. SÜLI and L. MICHAÏLOVITS

Institute of Experimental Physics, Attila József University, Szeged

(Received November 20, 1971)

Contact potential difference (C.P.D.) measurements against a platinum electrode were made on the surface of oxide layers of 2000 Å thickness covering the $p-n$ junction in silicon samples. The significant and not sufficiently reproducible inhomogeneity in C.P.D. has been attributed to the inhomogeneous distribution of impurities on the surface and in the bulk of the oxide layer, built in during the preparation of the samples or to local charge accumulations due to external effects on the surface of the thick insulating oxide layer. By etching off the oxide in HF, the inhomogeneity gradually decreased and, after removing 1200 to 1400 Å of the oxide, became less than the error of measurements of ± 0.02 V.

A new method of measurement, yielding well reproducible results, has been developed for investigating the silicon samples covered with thick oxide layer of great C.P.D. inhomogeneity. From the results it is concluded that the mobile positive and negative charges on the surface and in the bulk of the oxide layer separate and accumulate on the p and n -type sides of the samples due to the reverse voltage applied during the heat treatment at 180 °C.

The differences in charge accumulation found on the samples can be attributed to minor differences in the technological process.

Introduction

The presence of the inversion-layer channels of relatively good conductivity at the oxide-semiconductor interface of silicon samples covered with thermally grown oxide layers was observed by several authors [1—5], the conductivity of the channels depending on the voltage applied to the silicon slab, on the ambient atmosphere and on previous treatment of the samples.

A model for interpreting the phenomena in the inversion layer and for explaining its formation was suggested by ATALLA *et al.* [3]. According to this model, mobile positive and negative charges are present on the surface and probably also in the bulk of the oxide layer covering the silicon. The results of ATALLA's measurements of photovoltage and other electric characteristics on the surface of the oxidized silicon surfaces were in good agreement with the model suggested.

As shown by SHOCKLEY *et al.* [6], the mobile charges on the surface of oxidized silicon samples could be detected by measuring the contact potential difference (C.P.D.). Their results supported the validity of ATALLA's model. For the C.P.D. measurements, they used p -type silicon samples of 1 Ωcm resistivity with diffused $p-n$ junction;



Fig. 1. Schematic diagram of SHOCKLEY's samples.

covered with a thermally grown oxide layer of 300 to 1000 Å thickness. A schematic diagram of the samples is shown in Fig. 1, the results of SHOCKLEY's measurements are presented in Fig. 2. The curves *a* and *b* were obtained in laboratory atmosphere of 35% relative humidity, with and without 20 V reverse bias voltage, respectively;

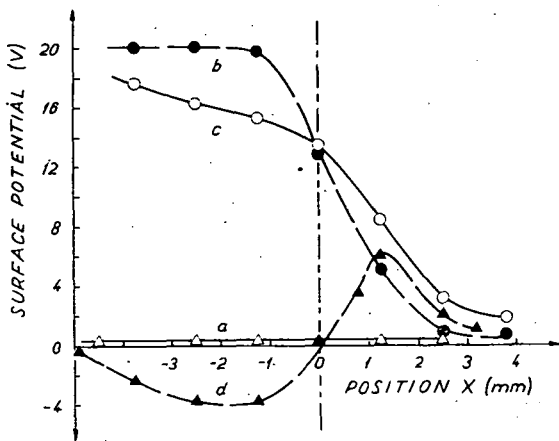


Fig. 2. Results of C.P.D. measurements of SHOCKLEY [6] on oxidized silicon samples.

in an atmosphere of 100% humidity with 20 V reverse bias voltage, then, after switching off the bias voltage, curve *d* was obtained. The results represented in curve *d* were interpreted by the supposition that the mobile charges on the surface and also probably in the bulk of the oxide layer separated due to the bias voltage, the positive and negative charges accumulating at the *p*-type side and on the *n*-type side of the sample, respectively. After removing the applied field, the original equilibrium was restored by redistribution of the charges (curve *a*). The time constant of the redistribution of the

charges in wet atmosphere was of the order of some minutes, whereas in a dry ambient it was higher by several orders of magnitude.

SHOCKLEY interpreted the charges as mobile slow states on the surface and probably in the bulk of the oxide layer. According to his opinion, these charges are responsible for the formation of the inversion channel on the oxide-silicon interface.

Experimental

The C.P.D. measurements were performed with the apparatus described in [7] (with Kelvin's method). The reference electrode, vibrating with 120 cps perpendicularly to the surface of the sample, was a platinum slab of quadratic form and approximately 1 mm² surface area, stabilized in room atmosphere.

The schematic diagram of our samples is shown in Fig. 3. The samples were covered by a thermally grown oxide layer of 2000 Å thickness and provided with two aluminium contacts (denoted by *C* in Fig. 3) alloyed to the *p*- and *n*-type sides of the samples.

The measurements were performed under dry, pure nitrogen of atmospheric pressure. The sample holder, the sample and the reference electrode were placed in a vacuum system and evacuated to 10⁻² torr. Then dry nitrogen was slowly introduced into the

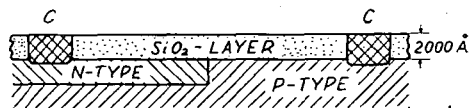


Fig. 3. Schematic diagram of our samples used for the measurements. The alloyed aluminium contacts are denoted by *C*.

system. The moisture was removed by freezing, using a glass spiral cooled by liquid air. The measurements were performed after rinsing the apparatus with dry nitrogen several times. The samples were displaced under the reference electrode with the aid of an electromagnetic apparatus in steps of 0.5 mm, within an error of 0.05 mm.

The mobility of the charges on the surface and in the bulk of the oxide was increased by heating to 180°C under 18 V reverse bias voltage. The heating was made by a tube furnace placed on the vacuum chamber. Two series, consisting of five samples each, prepared with the same apparatus and the same technology, but with a time difference of some weeks were examined.

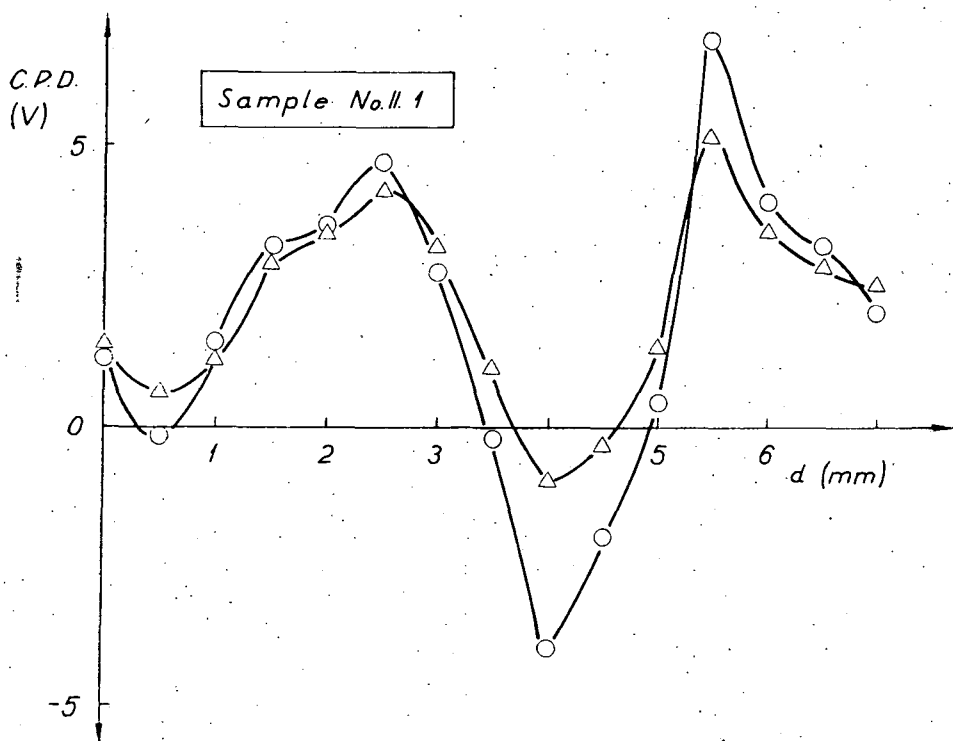


Fig. 4. C.P.D. vs. distance along the middle line of the sample II. 1.

Significant C.P.D. inhomogeneities were found on all samples. A typical result can be seen in Fig. 4, which shows the curves of two subsequent measurements. The true C.P.D. inhomogeneity of the specimen is obviously greater than the values obtained, because the measurements yielded the mean values of the C.P.D. on the area under the reference electrode. The poor reproducibility of the measurements is to be explained by significant C.P.D. inhomogeneities in the oxide layer and by errors in adjusting the position of the reference electrode above the sample. This seems to be supported by the fact that deviations in the C.P.D. values obtained by repeated measurements in a fixed position of the reference electrode within

the range of 6 to 8 hours were all less than the error of measurements, but a very slight displacement of the electrode along the sample produced considerable changes in the measured C.P.D.

C.P.D. inhomogeneities, similar to those shown on Fig. 4 were also observed by V. G. LITOVCHENKO [8]; these could be removed by washing the sample with carbon tetrachloride. In our case, we found only a scarcely measurable reduction of the C.P.D. deviations with this method. The considerable inhomogeneities observed could only be removed by etching off about 1200 to 1400 Å, of the oxide layer. In [7] the error of measurement was found to be ± 2 mV; in the present investigations it was higher by a factor of about ten. This may be due partly to the smaller area of the reference electrode, and partly to greater inhomogeneities in the sample itself. It is to be remarked that the C.P.D. inhomogeneities after gradual etching off the oxide were always observably higher on the *p*-type side of the sample than on the *n*-type side.

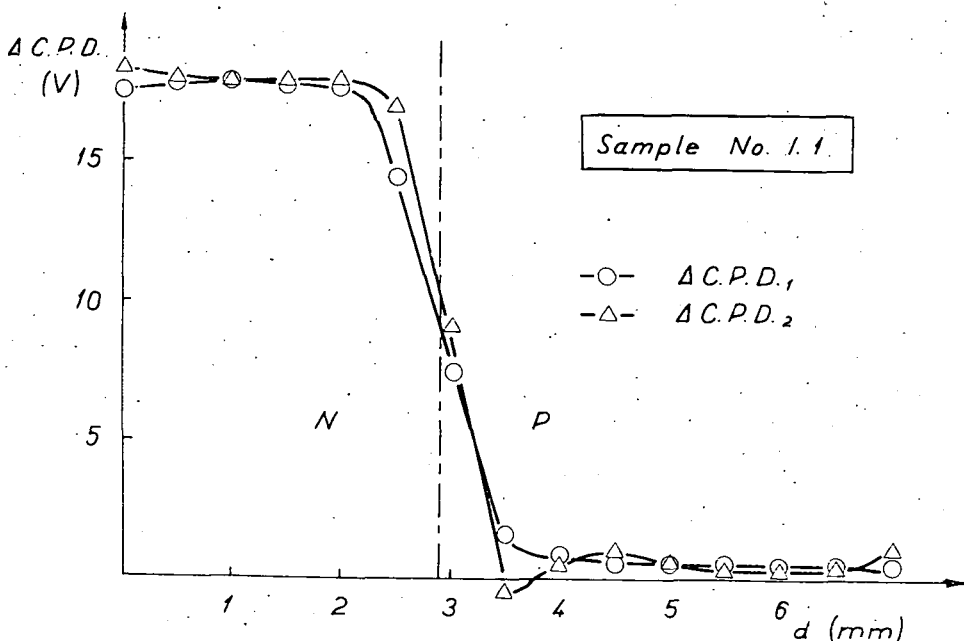


Fig. 5. Results of $\Delta C.P.D._1$ and $\Delta C.P.D._2$ measurements vs. distance along the middle line of sample I. 1. Both curves were obtained at room temperature before and after the heat treatment of 180 °C, respectively. The position of the *p*-*n* junction is marked by a broken line.

Because of the great inhomogeneities observed on the samples with 2000 Å oxide layer and the poor reproducibility of the measurements, the investigations could not be performed in the way suggested by SHOCKLEY; practically only potential curves corresponding to differences between curves *a* and *b*, and *c* and *d* of Fig. 2, respectively, could be obtained. Analysis of the curves in Fig. 2 showed that the inversion effects caused by the charges on the surface or in the bulk of the oxide could be inferred from the deviations of the curves $\Delta C.P.D._1$ and $\Delta C.P.D._2$, ob-

tained from the measurements (see below). These deviations should be only slight according to SHOCKLEY's results. Based on the analysis of the curves, we found that intersections of the curves $\Delta C.P.D._1$ and $\Delta C.P.D._2$ should be expected in several points, with maximum differences of about ± 2 V between the two curves.

The measurements were performed as follows: the reference electrode was adjusted above a certain position of the sample and the C.P.D.₁ was measured first with a reverse bias voltage of 18 V, then after switching off the bias voltage. The difference of both measurements gave a value of $\Delta C.P.D._1$. The measurements were

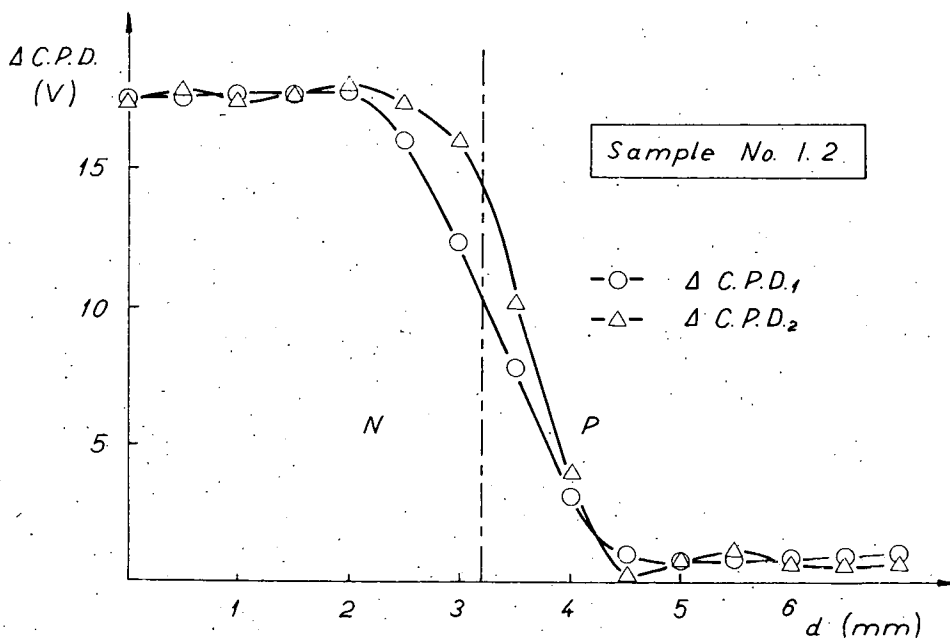


Fig. 6. Results of $\Delta C.P.D._1$ and $\Delta C.P.D._2$ measurements obtained at room temperature on sample I. 2., before and after the heat treatment of 180°C, respectively.

repeated after displacing the reference electrode along the middle line of the sample by 0,5 mm, perpendicularly to the $p-n$ junction. From the values of $\Delta C.P.D._1$ measured as different points of the sample the curves $\Delta C.P.D._1$ were plotted. In this way it was possible to eliminate the potential due to the inhomogeneities from the difference of both potentials. It was important for the results to make both measurements on the same area of the samples, the differences resulting from the errors of adjustment being eliminated in this way.

The samples were then heated to 180°C in dry nitrogen atmosphere for 30 to 40 minutes, applying a reverse bias of 18 V, and cooled to room temperature; the C.P.D. was measured again with and without bias voltage in the way described above. The difference of both measurements gave the values of $\Delta C.P.D._2$.

The results obtained from the measurements on samples I.1 and I.2 are shown in Figs. 5 and 6. The place of the $p-n$ junction is marked by a broken line. It

can be seen, as expected, that after the heat treatment the potential curve of the p - n junction became steeper and the values of the two curves were different. The differences can be attributed to the redistribution of the charges on the surface and in the bulk of the oxide layer, resulting from the bias voltage applied during the heat treatment. This is supported by the fact that after keeping the samples in dry nitrogen at room temperature for 24 hours without bias voltage, repeated measurements reproduced the data of the original $\Delta C.P.D._1$ curves within the error of measurement of about $\pm 0,02$ V. By repeating these cycles (measurement in dry nitrogen — heat treatment — repeated measurement) practically the same results as shown in Fig. 5 and 6 were obtained. It is to be mentioned that, while the deviations of the $\Delta C.P.D._1$ values obtained for the same point of the sample did not exceed $\pm 0,02$ V *i.e.* the values were well reproducible, the deviations of the $\Delta C.P.D._2$ values were much greater in some cases. Differences between the two curves could, however, be unquestionably demonstrated in all cases. Results very similar to those shown in Figs. 5 and 6 were obtained with the other samples of series I.

The results of cycles of measurements on sample II.1 can be seen in Fig. 7a and 7b. In this case the values of $\Delta C.P.D._2$ were measured at 40°C . The differences between the curves $\Delta C.P.D._1$ and $\Delta C.P.D._2$ were much greater than expected in the p -type part of the sample, whereas on the n -type part only slight difference were found. As the measurements were begun at a distance $d=7$ mm from the

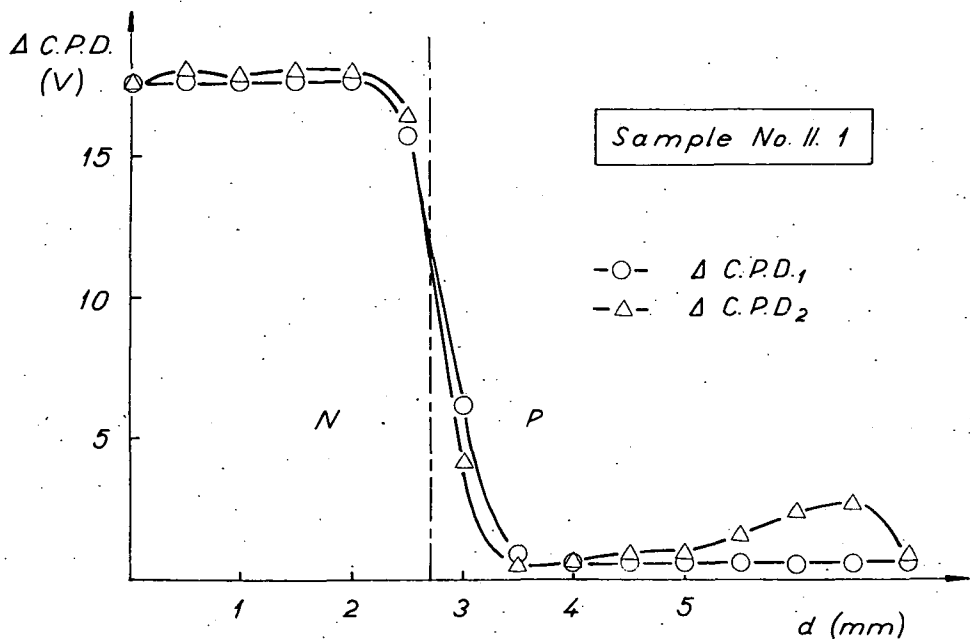


Fig. 7a. Results of $\Delta C.P.D._1$ and $\Delta C.P.D._2$ measurements on sample II. 1. The values of $\Delta C.P.D._1$ were obtained at room temperature before the heat treatment of 180°C . The values of $\Delta C.P.D._2$ were measured at 40°C after the heat treatment. The measurements of $\Delta C.P.D._2$ were begun at the point $d=7$ mm.

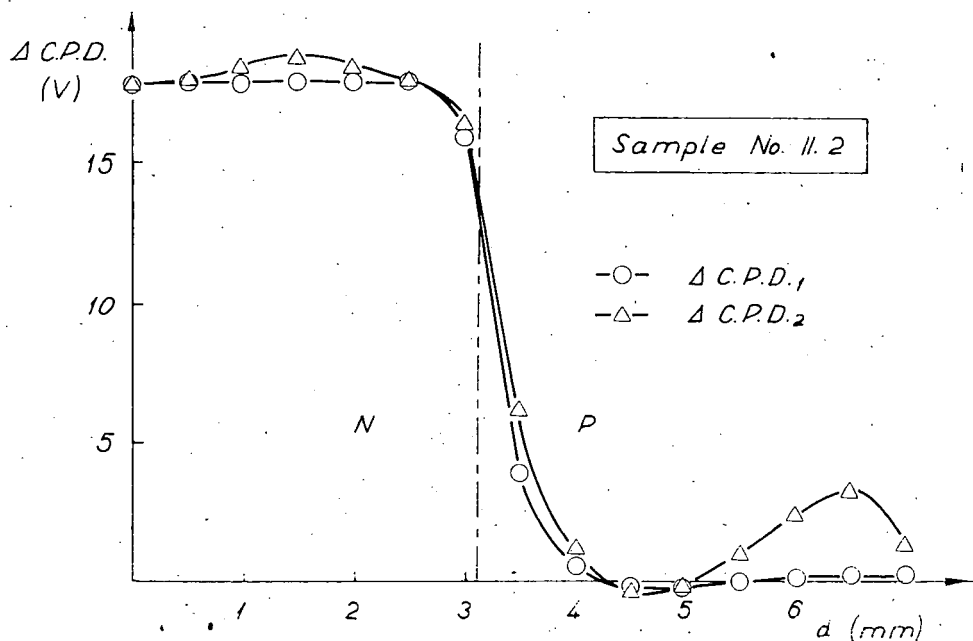


Fig. 7b. Results of repeated measurements of Fig. 7a.

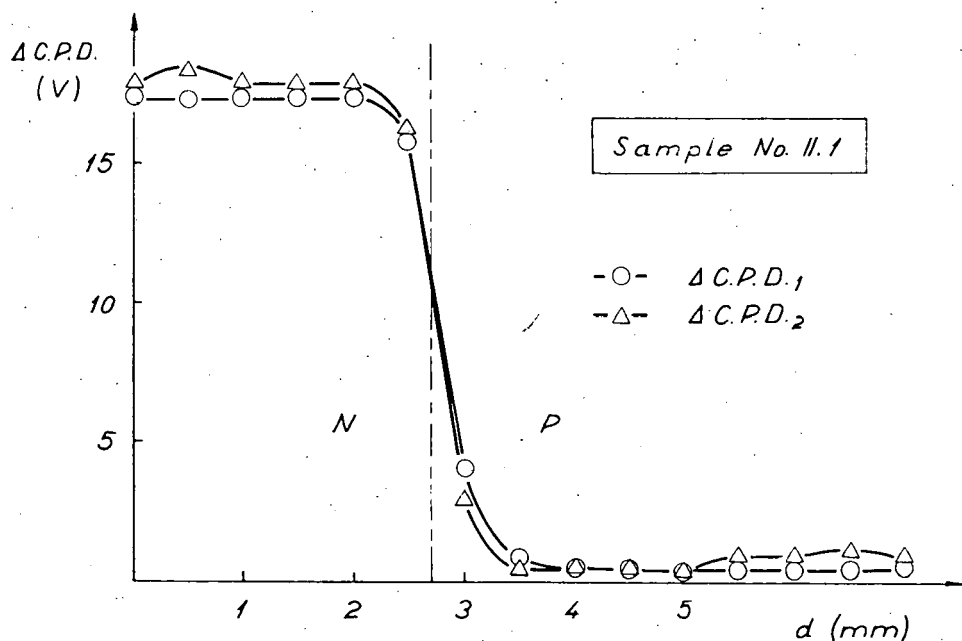
Fig. 7c. Results of repeated measurements of Fig. 7a and 7b. All conditions were unchanged, except that the measurement of $\Delta C.P.D._2$ were begun at the point $d = 0$ mm.

Table I
Results of C.P.D. measurements on sample II. 1,
shown also in Figs 7a, 7b and 7c.

d (mm)	Δ C.P.D. ₁ (V)			Δ C.P.D. ₂ (V)		
	a	b	c	a	b	c
0	17.42	17.43	17.45	17.41	17.85	17.98
0.5	17.41	17.42	17.44	17.85	18.02	18.49
1	17.42	17.42	17.41	17.82	17.48	18.03
1.5	17.41	17.43	17.44	18.03	17.83	17.92
2	17.40	17.39	17.41	17.84	17.78	17.83
2.5	15.64	15.65	15.62	16.47	17.98	16.61
3	5.68	4.98	3.87	4.42	6.25	3.04
3.5	0.92	0.72	0.77	0.53	1.03	0.21
4	0.63	0.52	0.43	0.60	0.21	0.42
4.5	0.42	0.40	0.38	0.82	-0.02	0.41
5	0.41	0.40	0.39	0.86	0.23	0.39
5.5	0.45	0.42	0.44	1.58	2.62	0.87
6	0.38	0.39	0.40	2.23	3.65	0.96
6.5	0.39	0.40	0.38	2.59	4.64	1.21
7	0.37	0.40	0.35	0.79	2.03	1.02

rather high in both parts of the sample. The differences were attributed to the accumulation of the charges on the n and p -type parts of the sample during the heat treatment due to the bias voltage. It should be remarked that the maximum concentration of the negative and positive charges calculated from the curves of Fig. 8a and 8b resulted to be more than the double of those calculated on the basis of SHOCKLEY's measurements. Other samples of series II gave very similar results.

After the measurements described above the samples I.1 and II.1 were treated with HF; after etching off a layer of about 1200 to 1400 Å from the original oxide of 2000 Å thickness, the measurements were performed in the way suggested by SHOCKLEY. The curves obtained were very similar to those shown in Fig. 2. The values corresponding to the maxima and minima of curve d in Fig. 2 were, however, higher and deeper by about 15–20%, respectively.

contact on the n -type part, it could be supposed that the deviations on the n -type part might have decreased during the 15 minutes of the measurements, owing to the appreciable mobility of the charges at 40°C. Therefore we repeated the measurements beginning from the point $d=0$ mm (Fig. 7c). It can be seen from the figure that the differences of the curves on the n -type part were somewhat greater, while those on the p -type part decreased, which seems to support the supposition of the charges being redistributed during the switching off the bias voltage in the measurements. The results shown in Figs. 7a, 7b and 7c are also listed in Table I. It can be seen also from this table that repeated measurements of Δ C.P.D.₁ were well reproducible. The deviations between the values of Δ C.P.D.₂ may be attributed to the redistribution of the charges during the measurements.

Fig. 8a and 8b shows the results of similar measurements on sample II.2. Here, however, all measurements were made at room temperature. The differences between curves Δ C.P.D.₁ and Δ C.P.D.₂ are

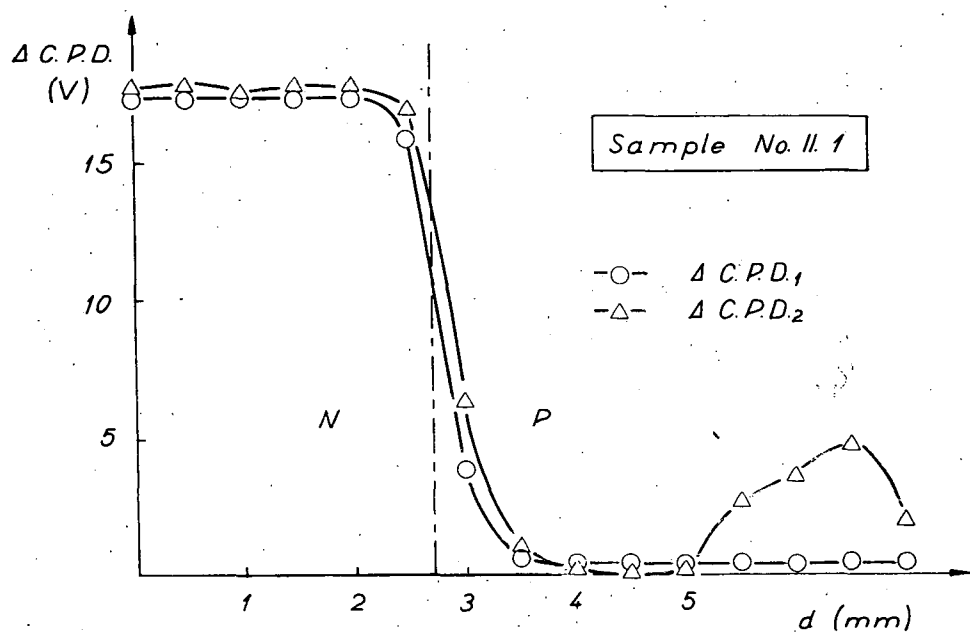


Fig. 8a. Results of $\Delta C.P.D._1$ and $\Delta C.P.D._2$ measurements on sample II. 2 at room temperature, before and after heat treatment of 180 °C, respectively.

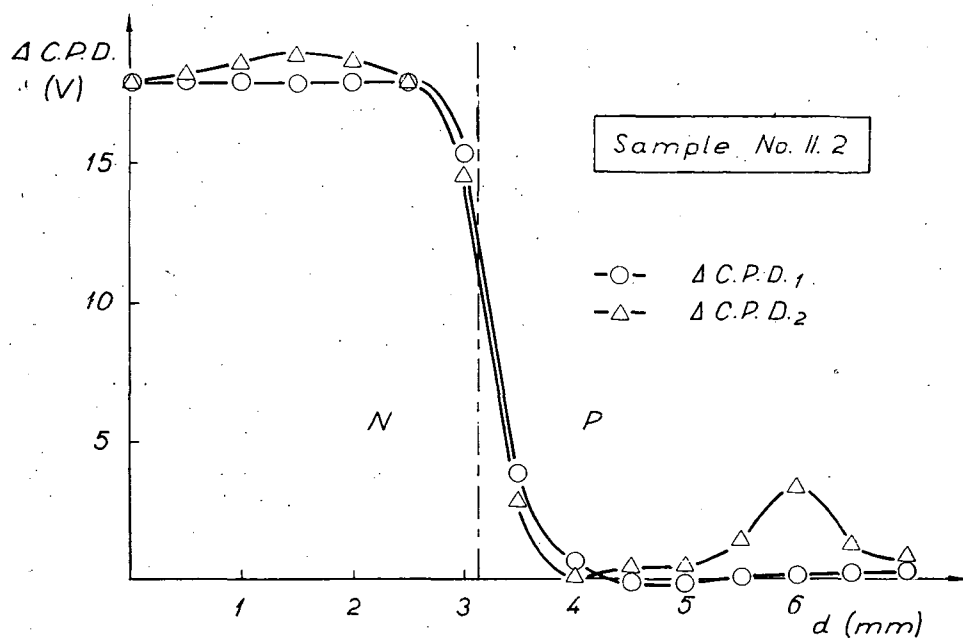


Fig. 8b. Results of repeated measurements of Fig. 8a showing the reproducibility of the measurements.

Conclusions

The inhomogeneities of C.P.D. found on the samples can be attributed to the following factors:

- (a) contaminations of inhomogenous distribution on the oxide, getting to the surface during the manufacturing process and not removable by washing in distilled water or carbon tetrachloride,
- (b) contaminations of inhomogenous distribution, getting into the bulk of the oxide during the manufacturing process, and their migration towards the surface layer of the oxide,
- (c) inhomogeneities in the thickness and structure of the oxide layer,
- (d) local charge accumulations on the surface of the thick, isolating oxide, due to external effects.

Sodium seems to play probably an important role among the contaminations [9]. It could not be determined by the measurements which of the factors mentioned above is dominant in producing the C.P.D. inhomogeneities observed.

The presence of mobile positive and negative charges on the surface and in the bulk of the oxide of 2000 Å thickness covering the silicon samples could be unquestionably verified by the measurements of $\Delta C.P.D._1$ and $\Delta C.P.D._2$, though the evaluation of these measurements is more complex and the extent of the accumulation of charges can only be determined with a greater error than by measuring the C.P.D. directly.

The differences of charge accumulation on the samples examined can be attributed to minor differences in the technological process.

* * *

The authors are indebted to Prof. I. KETSKEMÉTY, director of the Institute of Experimental Physics for his kind interest and to V. G. LITOVCHENKO for valuable advices.

References

- [1] Brown, W. L.: Phys. Rev. **91**, 518 (1953).
- [2] Statz, H., G. A. de Mars: Phys. Rev. **111**, 1969 (1958).
- [3] Atalla, M. M., A. R. Bray, R. Lindner: Suppl. Pfr. Inst. Electr. Engrs. (London) Pt. B **106**, 1130 (1959).
- [4] Donovan, R. P., R. M. Burger: Fundamentals of Silicon Integrated Device Technology (New Jersey 1968). Vol. I. pp. 130—135.
- [5] Gorban, A. P., V. G. Litovchenko: Ukrayin, Fiz. Zh. (USSR) **12**, 1069 (1967).
- [6] Shockley, W., H. J. Queisser, W. W. Hooper: Phys. Rev. Letters **11**, 489 (1963).
- [7] Süli, A., I. Hevesi, J. Gyulai: Acta Phys. et Chem. Szeged, **15**, 99 (1969).
- [8] Private communication.
- [9] Fowkes, F. M., T. E. Burgers: Surf. Sci. **13**, 184 (1969).

ИЗМЕРЕНИЯ С.Р.Д. НА ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДИРОВАННОГО
КРЕМНИЯ*А. Шыли и Л. Михайлович*

В работе выполнены измерения разности контактного потенциала на поверхности образца кремния, имеющего $p-n$ переходы и покрытого слоем с толщиной 2000 Å. Неоднородность полученного и слабо воспроизводимого С.Р.Д. приписана примесям встроенной и неоднородно распределенной в процессе производства на поверхности и внутри толстого оксидированного слоя, или местному накоплению зарядов вследствие внешних воздействий на поверхности толстого и изоляционного оксидированного слоя. С постепенным травлением оксидированного слоя неоднородность уменьшалась и после удаления 1200—1400 Å толщины оксидированного слоя неоднородность была ниже 0.02 В, ошибки измерения.

Разработан новый метод для исследования образцов кремния с толстым оксидированным слоем и имеющих большой неоднородности С.Р.Д. Этим методом авторами получены воспроизводимые результаты.

На основе данных экспериментов сделан вывод о разделении мобильных положительных и отрицательных зарядов на поверхности и внутри оксидированного слоя под действием термообработки, и об аккумуляции зарядов на p и n местах образца.

Различное отклонение, полученное в аккумуляции зарядов на исследованных образцах приписано небольшим различиям в технологии изготовления образцов.

UNTERSUCHUNGEN AN IN VAKUUM AUFGEDAMPFTEN AMORPHEN SELENSCHICHTEN MIT LICHTSTREIFENBELICHTUNG BEI DER ABSORPTIONSKANTE

L. GOMBAY, J. LANG und J. KISPÉTER

Institut für Experimentalphysik der Attila József Universität, Szeged

(Eingegangen am 1. November 1971)

Der innere Photoeffekt von auf Grundplatten von 30°C und -180°C aufgedampften Selenschichten wurde bei Lichtstreifenbelichtung mit der Impulsmethode gemessen. Im Falle der Belichtung am positiven Pol wurden kleinere photoelektrische Ladungen erhalten, was durch Einfangen eines Teiles des befreiten Elektronen in Haftstellen erklärt werden kann. Aus den Messresultaten läßt sich eine „effektive“ Haftstellendichte berechnen, die unter unseren Versuchsbedingungen $10^{13} - 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ betrug.

Einleitung

In einer früheren Arbeit [1], die die Photoleitung aufgedampfter, amorpher, mit Brom dotierter Selenschichten zum Gegenstand hatte, fanden wir, daß die Stärke des gemessenen inneren Photoeffektes in hohem Maße von der Wahl der Elektrode abhängt, in deren Nähe der Lichtstreifen angewendet wurde. Diese Erscheinung ist in gegenwärtiger Arbeit etwas eingehender untersucht. Dabei wurde alle absichtliche Dotierung vermieden, um auf relativ reines Selen (99,996 %) bezügliche Resultate zu erhalten. Infolgedessen war die Photoleitfähigkeit und damit das untersuchte Wellenlängenintervall kleiner, da die angewendete Meßmethode mit der bei der früheren Arbeit gebrauchten identisch war. Dagegen wurde die Untersuchung des Effektes dadurch erweitert, daß die Selenschichten auf Grundplatten von Zimmertemperatur und Temperatur der flüssigen Luft aufgedampft, und neben Goldelektroden auch Tellurelektroden angewandt wurden, und die Messungen bei kleinerer (1200 Vcm^{-1}) und höherer (3000 Vcm^{-1}) Feldstärke erfolgten.

Experimentelles

Die Meßeinrichtung und die Meßmethode waren im wesentlichen mit den in [1] beschriebenen identisch, geringere Änderungen waren bloß infolge des erweiterten Programmes nötig. Die konstante Temperatur der Quarzplatte beim Aufdampfen bei der Temperatur der flüssigen Luft wurde dadurch gesichert, daß die Platte mit der Aufdampfmaske auf dem unteren Ende eines in den Rezipienten eingeschweißten Metallhohlzylinders angebracht wurde, der während des Aufdampfens mit flüssiger Luft gefüllt war (s. Fig. 1). Das Aufdampfen begann eine Viertelstunde nach dem Einfüllen der flüssigen Luft, um die Temperatur der 1 mm

die dicken Quarzplatte für die ganze Dauer des Aufdampfens zu sichern. Die Abmessungen der Selenproben waren dieselben, wie bei den früheren Untersuchungen, der Elektrodenabstand betrug aber 1 bzw. 2 mm. Der Photoeffekt wurde auch jetzt mit der ballistischen Methode gemessen.

Um gut meßbare Photoeffekte zu erhalten, wurde die Messungen bei der kleineren Feldstärke mit 1 mm, bei der höheren mit 2 mm Elektrodenabstand durchgeführt. Die Proben wurden mit einem Lichtstreifen so belichtet, daß bei der einen Elektrode immer ein unbelichteter Probenteil verblieb. Die spektrale Spaltbreite war 6 nm. Die Belichtung in der Nähe der Elektroden verschiedenen Vorzeichens wurde dadurch verwirklicht, daß bei ungeänderter Einstellung der Probe und des Lichtstreifens die Polarität der Elektroden vertauscht wurde. In allen Untersuchungen wurden die Messungen mit Gold- und mit Tellurelektroden durchgeführt.

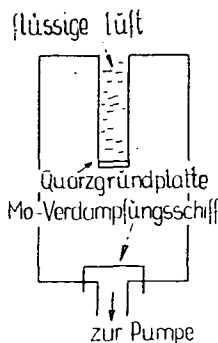


Fig. 1. Vakuum-Aufdampfeinrichtung für Aufdampfen auf Grundplatten von -180°C .

Meßergebnisse und ihre Deutung

Fig. 2 zeigt die Oberflächen der auf Grundplatten von zwei verschiedenen Temperaturen aufgedampften Selschichten in $120\times$ Vergrößerung. Die feinere Struktur des auf die Grundplatte von tieferer Temperatur aufgedampften Selen ist in der Figur gut sichtbar. Obwohl an Selenoberflächen sowohl Gold als Tellur als injektierende Kontakte bekannt sind, ergaben sich bereits in Werte der Dunkelströme erhebliche Unterschiede. Mit Tellurelektroden wurden unter sonst gleichen Bedingungen viel stärkere Dunkelströme gemessen. Eine überraschende Erscheinung war auch, daß bei den auf Grundplatten von -180°C aufgedampften Selschichten, u. zw. sowohl bei Gold- als bei Tellurelektroden, der Dunkelstrom anfangs um

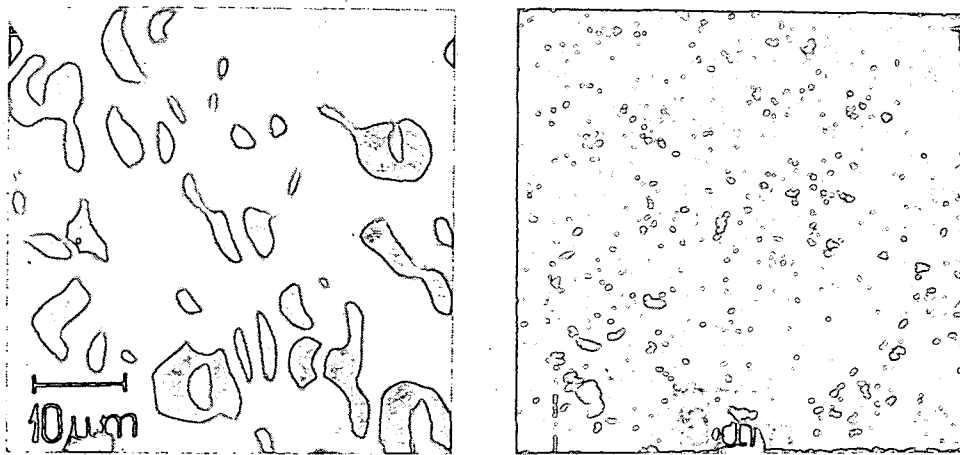


Fig. 2. Aufgedampfte Selschichten in $120\times$ Vergrößerung: 2a auf Grundplatten von 30°C , 2b auf Grundplatten von -180°C aufgedampft.

etwa eine Größenordnung höher war und erst nach etwa 24 stündigen Stromdurchgang im Dunkeln den Normalwert von etwa 10^{-9} A erreichte. Diese Erscheinung zeigte sich qualitativ auch bei auf Grundplatten von Zimmertemperatur aufgedampften Schichten, doch in bedeutend geringerem Maße, indem der Dunkelstrom bereits nach einem halbstündigen Stromdurchgang im Dunkeln annähernd die Hälfte seines Anfangswertes betragenden Endwert annahm.

Der anfänglich starke Dunkelstrom der auf Quarzplatten von -180°C aufgedampften Selen-schichten kann dem Umstand zugeschrieben werden, daß die bei dieser Temperatur aufgedampfte Selen-schicht nach Literaturangaben [2] hauptsächlich aus gefalteten Selenringen besteht. Während des langen Durchströmens bei Zimmertemperatur werden die Ringe aufgespalten, das Selen wird vollständig Röntgen-amorph und nimmt eine dementsprechende Leitfähigkeit an. Eine mögliche Deutung ist auch darin zu finden, daß das Selen aufdampfen im verhältnismäßig schwachen Vakuum eine starke Getterwirkung ausübt und die adsorbierten Moleküle die Leitfähigkeit erhöhen, bis sie durch den Einfluß des elektrischen Stromes neutralisiert werden.

In Fig. 3 sind die in mit Goldelektroden versehenen Proben nach 0,5 s Belichtung mit verschiedenen Wellenlängen entstandenen Ladungen in elektrischen Ladungseinheiten ($N = Q/e$) ausgedrückt dargestellt. (Das Spektrum ist auf das Minimum normiert.) Wie aus der Figur ersichtlich, nimmt die Ladung mit zunehmender Wellenlänge ab. Ein Vergleich der Kurven zeigt, daß sowohl die größere Feldstärke als auch die tiefe Grundplattentemperaturen die Zahl der durch die Belichtung freigemachten Elektronen steigern, und eine Belichtung am negativen Pol unter sonst gleichen Umständen immer einen größeren Photoeffekt hervorruft.

Um die durch Belichtung an den beiden Polen entstandenen Photoeffekte vergleichen zu können, ist in Fig. 4 der Unterschied der Zahl der bei Belichtung am negativen bzw. positiven Pol entstandenen Photoelektronen, N_n bzw. N_p , in Prozenten der bei Belichtung am negativen Pol entstandenen Photoelektronen N_n , d. h. der Quotient

$$N_1 = \frac{100(N_n - N_p)}{N_n}$$

dargestellt. Aus dieser Figur ist ersichtlich, daß N_1 mit Zunahme der Belichtungs-

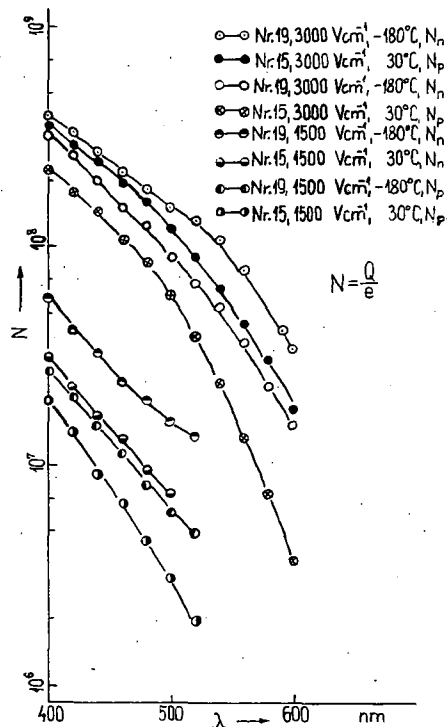


Fig. 3. Photoelektronenzahlen in Abhängigkeit von der Wellenlänge bei verschiedenen Feldstärken und bei verschiedenen Grundplattentemperaturen.

wellenlänge und Abnahme der elektrischen Feldstärke* sowie mit der Erhöhung der Temperatur der Grundplatte von -180°C auf Zimmertemperatur zunimmt. Qualitativ lassen sich diese Erscheinungen dadurch erklären, daß bei Belichtung der Selen-schicht mit größeren Wellenlängen die Energie der freiwerdenden Elektronen durchschnittlich kleiner wird und in konstantem elektrischen Feld ein größerer Anteil der Elektronen von kleinerer Energie durch Haftstellen aufgenommen wird; in stärkeren elektrischen Feldern bewegen sich dagegen die mit gleicher Energie befreiten Elektronen mit größerer Geschwindigkeit, und deshalb ist die Wahrscheinlichkeit des Einfangs in Haftstellen geringer. Bei den auf Quarzplatten von -180°C aufgedampften Schichten ist nicht nur der Dunkelstrom, sondern auch der Photostrom größer, bei diesen Schichten ist aber der Anteil der unter

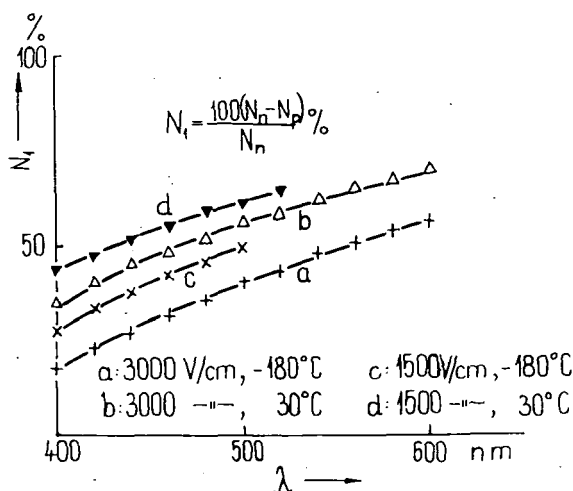


Fig. 4. Prozentueller Anteil der in der unbelichteten Selen-schicht verschwundenen Elektronen bezogen auf die bei Belichtung am negativen Pol entstehenden Elektronen bei verschiedenen Feldstärken und Grundplattentemperaturen.

gleichen Bedingungen eingefangenen Photoelektronen kleiner. Der Unterschied zwischen dem Dunkelstrom und dem Photoeffekt der während des Aufdampfens bei Zimmertemperatur und bei -180°C gehaltenen Platten kann dadurch erklärt werden, daß die auf den Grundplatten bei diesen Temperaturen kondensierten amorphen Selen-schichten verschieden sind [2], u. zw. entstehen bei der Temperatur der flüssigen Luft viele gefalteten Selenringe, die bei Zimmertemperatur während der Wirkung des Dunkelstromes größtenteils aufreißen, aber die vollkommen Röntgen-amorphe Struktur der bei Zimmertemperatur aufgedampften Schichten nicht er-

reichen. (Nach einzelnen Autoren sind nur auf Grundplatten $0-70^\circ\text{C}$ aufgedampfte Selen-schichten vollkommen Röntgen-amorph [3].) Die freie Weglänge der Ladungsträger ist in amorphem Selen sehr gering, von etwa 10^{-7}cm Größenordnung [4, 5]. Deshalb werden die Photoelektronen durch das Feld zwischen den Elektroden in der durch die Lichtabsorption begrenzten Schicht fortbewegt. Wird das Volumen des belichteten Teiles zwischen den beiden Elektroden bis zur Absorptionstiefe [6] mit V_s bezeichnet, so ist der prozentuelle Anteil der in dem unbelichteten Einheitsvolumen eingefangenen Photoelektronen,

* Als für den starken Einfluß der Feldstärke charakteristisch ist zu erwähnen, daß unter gewissen Bedingungen (kleine Feldstärke, großer Elektrodenabstand) bei Belichtung am positiven Pol kein Photoeffekt gemessen werden konnte; d. h. alle Photoelektronen verschwanden, bevor sie den anderen Pol erreicht hätten.

bezogen auf die bei Belichtung am negativen Pole mit der betreffenden Wellenlänge erzeugte Photoelektronenzahl:

$$N_2 = \frac{100(N_n - N_p)}{N_n V_s}$$

In Fig. 5 ist dieser Zusammenhang in halblogarithmischen Koordinaten dargestellt. Aus der Figur ist ersichtlich, daß bei größeren Wellenlängen ein kleinerer Anteil der Photoelektronen in unbelichteten Einheitsvolumen eingefangen wird, als bei kürzeren Wellen, d. h. die von den Photonen erhaltene Energie übt, im Gegensatz zu Fig. 2, keine bestimmende Wirkung aus. Das kann dadurch erklärt werden, daß die Absorption bei kleineren Wellenlänge sehr stark abnimmt, d. h. das lichtabsorbierende Volumen sehr stark — um etwa 2 Größenordnungen — wächst.

So nimmt die Dichte der durch Photoerregung befreiten Elektronen im gleichen Maße ab, deshalb nimmt bei großen Feldstärken auch der effektive Wirkungsquerschnitt der Haftstellen stark ab. Bei geringeren Feldstärken zeigt zwar diese Erscheinung eine ähnliche Tendenz, doch ist ihre Wirkung nicht nur infolge der kleineren Feldstärke, sondern auch der kleineren Weglänge im Dunkeln verschwindend, und genügt nur, um die Wirkung der kleineren Energie der Photoelektronen zu kom-

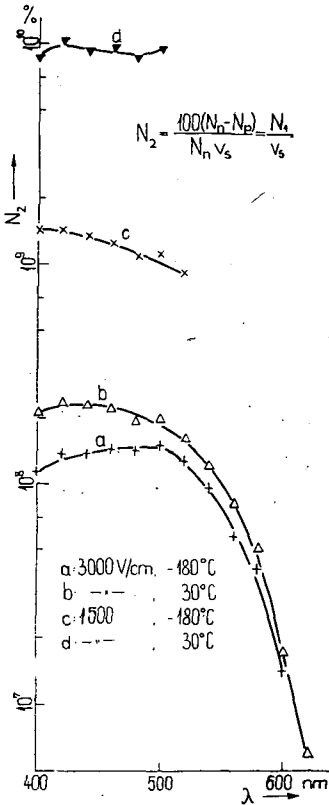


Fig. 5. Prozentueller Anteil der in Einheitsvolumen des unbelichteten Selens verschwundenen Photoelektronen bezogen auf die bei Belichtung am negativen Pol entstehenden Elektronenzahl.

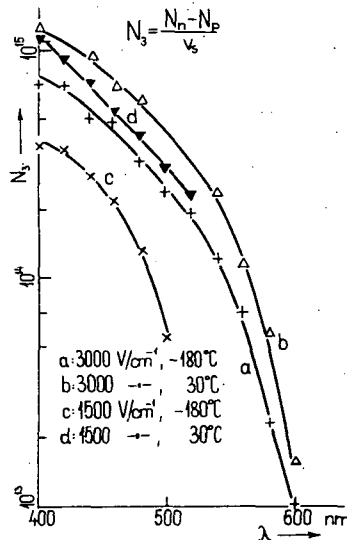


Fig. 6. Effektive Haftstellendichte des unbelichteten Selens.

pensieren. Ein Vergleich der Kurven *a* und *b* sowie *c* und *d* der Fig. 5 zeigt, daß der Anteil der pro Volumeneinheit eingefangenen Elektronen in den auf Grundplatten von tiefer Temperatur aufgedampften Selschichten bei beiden Feldstärken kleiner ist.

Mit der Annahme, daß jedes Elektron von je einer Haftstelle eingefangen wird, läßt sich eine der Haftstellendichte proportionale „effektive“ Haftstellendichte berechnen, die durch den Quotienten

$$N_3 = \frac{N_n - N_p}{V_s}$$

definiert ist. In Fig. 6 sind die von der obigen Formel gewonnenen Resultate dargestellt, nach denen die effektive Haftstellendichte in unseren Versuchen, in Abhängigkeit von der Versuchsbedingungen, 10^{13} — 10^{14} cm⁻³ betrug. Bei der Bewertung der Ergebnisse ist in Betracht zu ziehen, daß die Haftstellen des amorphen Selen ein breites Gebiet der verbotenen Zone mit verschiedenen Dichten überdecken [7]. Es ist charakteristisch, daß die effektiven Haftstellendichten in röntgenamorphen Schichten verhältnismäßig höher sind, als in auf Grundplatten von -180°C aufgedampften Schichten.

*

Die Verfasser sind Herrn Professor I. KETSKEMÉTY, Direktor des Institutes, für sein förderndes Interesse zu aufrichtigem Dank verpflichtet.

Literatur

- [1] Gombay, L., J. Lang, J. Kispéter: Acta Phys. et Chem. Szeged **16**, 141 (1970).
- [2] Grömminger, H., H. Grömminger, H. Richter: Naturwissenschaften **42**, 256 (1965).
- [3] Brehler, R.: Z. Phys. **212**, 213 (1968).
- [4] Hartke, I. L.: Phys. Rev. **125**, 1177 (1962).
- [5] Spear, W. E.: Proc. Phys. Soc. B **70**, 669 (1957).
- [6] Gilleo, M. A.: J. Chem. Phys. **19**, 1291 (1951).
- [7] Vautier, C., D. Carles, A. Colombani: Thin Solid Film **3**, 293 (1969).

ИССЛЕДОВАНИЕ ИСПАРЕННЫХ В ВАКУУМЕ СЛОЕВ АМОРФНОГО СЕЛЕНА ПРИ ОСВЕЩЕНИИ УЗКОЙ ПОЛОСКОЙ СВЕТА НА КРАЮ ПОГЛОЩЕНИЯ

Л. Гомбай, Я. Ланг и Й. Киспетер

Импульсным методом измерялось внутренний фотоэффект испаренных в вакууме слоев селена при температуре у основания пластинки 30°C и -180°C . При освещении у положительного полюса фотоэлектрический заряд не получился, что объясняется наличием ловушек носителя заряда. Из данных экспериментов рассчиталась „эффективная“ плотность ловушек, которая по нашими экспериментальными данными имеет значение порядка 10^{13} — 10^{14} см⁻³.

TETRAGONALLY DISTORTED TETRAHEDRAL ML_4 -COMPLEXES. I

Splitting of the d^2 -Configuration in Strong Ligand Field of D_{2d} Symmetry

by

M. I. BÁN

Institute of General and Physical Chemistry, Attila József University, Szeged

(Received February 3, 1972)

Using the strong field approximation, the energies of the electronic states arising from the splittings in ligand field of D_{2d} symmetry, of configurations deduced from the d^2 -system, have been presented in terms of the electrostatic and ligand field parameters and the angle of distortion.

For the time being, the ligand field theory is the most general, easiest and most effective method to be used [1] for the interpretation of the optical, magnetic and bonding properties of the first transition group complexes. Within the scope of this theory, the most frequently used of the two approximations and that suitable for most purposes is the strong field approach. Since the first theoretical study on the octahedral field by TANABE and SUGANO [2], the method has been extended to fields of lower symmetries; a great number of theoretical works [3] have dealt with the splittings of d^n -configurations, both qualitatively and quantitatively. By the strong field approximation, OTSUKA [4] presented the energy terms effective in tetragonal fields and KAMMER [5] those in trigonal fields. In ligand fields of tetrahedral and tetragonally distorted tetrahedral symmetries, GERLOCH [6] calculated the energy matrix elements for the d^8 -configuration, using, however, the weak field approach.

The present paper can be regarded as a continuation of the series commenced with the study on distorted octahedral ligand fields [7] and its obvious aim is to investigate, in theory, the behaviour of d^2 -configuration in strong ligand fields of D_{2d} (distorted tetrahedral) symmetry. This kind of study is all the more justified, because, though very much experimental work has been done on the topic, however, just a few theoretical steps have been made so far to explain the observations. The results naturally involve those for the single-electron energies, moreover, the equations derived can be easily adapted to the case of d^8 -configuration.

Discussion

To start with, the case of four identical ligands L set around the central metal ion¹ M in a regular tetrahedral (T_d) arrangement is discussed. By convention, the tetrahedron is placed so that the origin is laid in the centre of a cube and the ligands in staggered position are located in the alternating apices of the cube (orientation 1). For convenience, the orientation of the cube is such that the Z -axis of the Cartesian coordinates passes through the centres of its parallel faces. Therefore, two of the ligands lie above the XY -plane, each forming an angle² β with the positive direction of the Z -axis. The other two ligands are below the XY -plane enclosing angles $\pi - \beta$ with the $+Z$ -axis. For the sake of further discussions, it is worth establishing also a different arrangement (orientation 2) which can be obtained from the preceding one by a clockwise rotation of 45° around the Z -axis.

Using the expanded form³, in polar coordinates, of the reciprocal distance of two particles

$$\frac{1}{r_{pq}} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} \frac{4\pi}{2l+1} r_l(r) Y_l^m(\vartheta_p, \varphi_p) \bar{Y}_l^m(\vartheta_q, \varphi_q), \quad (1)$$

the operator⁴ representing the electron-ligand interactions, *i.e.* the ligand field potential, is

$$V(T_d) = -eq \left\{ \frac{4}{9} \left[\frac{7}{2} P_4^0(\cos \vartheta) + \frac{1}{96} P_4^4(\cos \vartheta) (e^{4i\varphi} + e^{-4i\varphi}) \right] r_4(r) \right\}, \quad (2)$$

in which e is the charge of the electron and q is that of the ligand.

If — in otherwise similar conditions — the tetragonal distortion of the regular tetrahedron is caused merely by a uniform change in the numerical value of the polar angle β , the problem is related with D_{2d} symmetry. In this general case, the ligand field potential⁵ is

$$\begin{aligned} V(D_{2d}) = eq \left\{ 2(3 \cos^2 \beta - 1) P_2^0(\cos \vartheta) r_2(r) + \right. \\ \left. + \left[\frac{1}{2} (35 \cos^4 \beta - 30 \cos^2 \beta + 3) P_4^0(\cos \vartheta) \mp \right. \right. \\ \left. \left. \mp \frac{1}{96} (1 - \cos^2 \beta)^2 P_4^4(\cos \vartheta) (e^{4i\varphi} + e^{-4i\varphi}) \right] r_4(r) \right\}. \end{aligned} \quad (3)$$

¹ All the ligands are equidistant (in distance R) from the central metal ion at the origin.

² $2\beta \approx 109^\circ 28'$ — angle of the regular tetrahedron.

³ $r_l(r)$ stands for the quantity $\frac{r_l^l}{r^{l+1}}$ in which $r_<$ and $r_>$ indicate the lesser and the greater of r_p and r_q . The suffixes p and q are used to distinguish the coordinates of the two particles — the two pointlike charges interacting with each other (here the ligand and the electron).

⁴ In orientation 1, the ligand coordinates $\{r_p\} = \{R, \vartheta_p, \varphi_p\}$ are: $\{r_1\} = \left\{R, \beta, \frac{\pi}{4}\right\}$, $\{r_2\} = \left\{R, \pi - \beta, \frac{3\pi}{4}\right\}$, $\{r_3\} = \left\{R, \beta, \frac{5\pi}{4}\right\}$ és $\{r_4\} = \left\{R, \pi - \beta, \frac{7\pi}{4}\right\}$ and the electron coordinate is $\{r_e\} = \{r, \vartheta, \varphi\}$.

⁵ Of the \mp signs occurring in the expression of the potential, the minus corresponds to orientation 1 and the plus to orientation 2.

Since this expression involves — in the special case of $\beta = \arccos \frac{1}{\sqrt{3}}$ — the regular tetrahedron, therefore the further description will be restricted to the general case¹ only. Employing the potential (3), the single-electron matrix elements $\langle d_m | V(D_{2d}) | d_m \rangle$ are defined as

$$\langle d_0 | V(D_{2d}) | d_0 \rangle = \frac{36}{5} K + 2M, \quad (4.1)$$

$$\langle d_{\pm 1} | V(D_{2d}) | d_{\pm 1} \rangle = -\frac{24}{5} K + M, \quad (4.2)$$

$$\langle d_{\pm 2} | V(D_{2d}) | d_{\pm 2} \rangle = \frac{6}{5} K - 2M, \quad (4.3)$$

$$\langle d_{\pm 2} | V(D_{2d}) | d_{\mp 2} \rangle = -6L, \quad (4.4)$$

and the energies of the real d -orbitals² are

$$a_1: \langle d_{z^2} | V(D_{2d}) | d_{z^2} \rangle = \frac{36}{5} K + 2M, \quad (5.1)$$

$$b_1: \langle d_{x^2-y^2} | V(D_{2d}) | d_{x^2-y^2} \rangle = \frac{6}{5} K - 6L - 2M, \quad (5.2)$$

$$b_2: \langle d_{xy} | V(D_{2d}) | d_{xy} \rangle = \frac{6}{5} K + 6L - 2M, \quad (5.3)$$

$$e: \langle d_{yz} | V(D_{2d}) | d_{yz} \rangle = \langle d_{zx} | V(D_{2d}) | d_{zx} \rangle = -\frac{24}{5} K + M, \quad (5.4)$$

where³

$$K = \frac{5}{42} D_4 (35 \cos^4 \beta - 30 \cos^2 \beta + 3), \quad (6.1)$$

$$L = \frac{5}{6} D_4 (1 - \cos^2 \beta)^2, \quad (6.2)$$

$$M = D_2 (3 \cos^2 \beta - 1). \quad (6.3)$$

¹ This form is equally holds for any angles from 0° to 90° , thus for the cases of linear and square planar conformations, too.

² In the field of D_{2d} symmetry, the fivefold d -orbital is split into four sub-levels differing in energies:

$$d(D_{2d}) = a_1 + b_1 + b_2 + e.$$

³ D_4 denotes here the radial integral expressed in fourth-order spherical harmonics [7]:

$$D_4 = \frac{1}{6} R_4(r),$$

and D_2 that related with the corresponding second-order term:

$$D_2 = \frac{2}{7} R_2(r).$$

For other d^n -configurations, the part of the many-electron states, originating from the ligand-electron interactions, can in any case be deduced from these single-electron energies. The many-electron ("molecular"-) orbitals must be, however, corrected with regard to the interelectronic repulsion energies. A brief survey of the procedure is as follows. First, all the possible two-electron strong field configurations [8] are made, then, starting with the antisymmetrized functions belonging to a given configuration, the symmetry-adapted wave-functions ψ in the subspaces arising from the splitting of the configuration in question are set up. The integrals written down with these functions and the potential (3) determine the actual "molecular-orbital" energies. If — in the second step — the interelectronic repulsions between the two electrons are taken into account, the evaluation of the integrals of the type

$$\langle \psi | V(\text{el.}) | \psi \rangle, \quad (7)$$

composed from the same functions and the two-electron operator

$$V(\text{el.}) = \sum_{j>i} \frac{e^2}{r_{ij}}, \quad (8)$$

give the corrections required.

The energy equations¹ (9.1—9.9) have been obtained in the manner described.

$${}^1A_2: 12B+2C-12L-E=0, \quad (9.1)$$

$${}^1B_1: \begin{vmatrix} 9B+2C-12K-12L+6M-E & -2\sqrt{3}B \\ -2\sqrt{3}B & 8B+2C+6K-18L+4M-E \end{vmatrix} = 0, \quad (9.2)$$

$${}^1B_2: \begin{vmatrix} 9B+2C-12K-12L+6M-E & 2\sqrt{3}B \\ 2\sqrt{3}B & 8B+2C+6K-6L+4M-E \end{vmatrix} = 0, \quad (9.3)$$

$${}^1E: \begin{vmatrix} 9B+2C-6K-6L+3M-E & -\sqrt{3}B & 3B \\ -\sqrt{3}B & 11B+2C-12L+7M-E & \sqrt{3}B \\ 3B & \sqrt{3}B & 9B+2C-6K-18L+3M-E \end{vmatrix} = 0, \quad (9.4)$$

$${}^1A_1: \begin{vmatrix} 15B+4C-12K-12L+6M-E & \sqrt{2}(3B+C) & \sqrt{2}(B+C) & \sqrt{2}(3B+C) \\ \sqrt{2}(3B+C) & 12B+3C-E & 4B+C & C \\ \sqrt{2}(B+C) & 4B+C & 12B+3C+12K-12L+8M-E & 4B+C \\ \sqrt{2}(3B+C) & C & 4B+C & 12B+3C-24L-E \end{vmatrix} = 0, \quad (9.5)$$

$${}^3B_2: 6K-6L+4M-E=0, \quad (9.6)$$

$${}^3B_1: 6K-18L+4M-E=0, \quad (9.7)$$

$${}^3A_2: \begin{vmatrix} 3B-12K-12L+6M-E & 6B \\ 6B & 12B-12L-E \end{vmatrix} = 0, \quad (9.8)$$

$${}^3E: \begin{vmatrix} 3B-6K-6L+3M-E & -3\sqrt{3}B & -3B \\ -3\sqrt{3}B & 9B-12L+7M-E & 3\sqrt{3}B \\ -3B & 3\sqrt{3}B & 3B-6K-18L+3M-E \end{vmatrix} = 0. \quad (9.9)$$

¹ B and C are Coulomb interaction (Racah's) parameters [9]. The electrostatic parameter A representing a constant energy contribution to all terms has been eliminated from the equations.

The energy equations can be easily transcribed for the case of configuration d^8 . In this instance — apart from a constant energy term contributing to all diagonal elements — the Coulomb interaction matrix elements remain unchanged and the ligand field energies — apart from another additive constant — are found by reversing the signs of those for d^2 -configuration.

Further details concerning the procedure followed and the results, including those for other d^n -configurations, numerical calculations (energy level diagrams) and applications of the theory will be reported elsewhere.

References

- [1] Griffith, J. S.: The Theory of Transition Metal Ions. University Press, Cambridge, 1961;
Ballhausen, C. J.: Introduction to Ligand Field Theory. McGraw-Hill Book Co., New York, 1962.
- [2] Tanabe, Y., S. Sugano: J. Phys. Soc. Japan **9**, 753, 766 (1954).
- [3] Yamatera, H.: Bull. Chem. Soc. Japan **31**, 95 (1958);
Gilde, F. J., M. I. Bán: Acta Phys. et Chem. Szeged **5**, 3 (1959);
Piper, T. S., R. L. Carlin: J. Chem. Phys. **33**, 1208 (1960);
Gilde, F. J., M. I. Bán: Acta Phys. Hung. **12**, 13 (1960);
Figgis, B. N.: J. Chem. Soc. **1965**, 4887;
Bán, M. I., F. J. Gilde: Coordin. Chem. Rev. **2**, 137 (1967);
Reinen, D.: Theoret. Chim. Acta (Berl.) **8**, 260 (1967);
Máthé, J.: Revue Roumaine de Chimie **14**, 1003 (1969);
Perumareddi, J. R.: Coordin. Chem. Rev. **4**, 73 (1969).
- [4] Otsuka, J.: J. Phys. Soc. Japan **21**, 596 (1966).
- [5] Kammer, H.: Acta Chim. Hung. **66**, 189, 203 (1970).
- [6] Gerloch, M., R. C. Slade: J. Chem. Soc. (A) **1969**, 1012.
- [7] Bán, M. I.: Acta Phys. Hung. **24**, 283 (1968).
- [8] See e.g. Bán, M. I., Gy. Dömötör, F. J. Gilde: Acta Phys. Hung. **25**, 57 (1968);
Császár, J., M. I. Bán: Optikai szinkép, ligandumtér elmélet, komplexszerkezet. Akad. Kiadó, Budapest, 1972.
- [9] Racah, G.: Phys. Rev. **62**, 438 (1942); *ibid* **63**, 367 (1943).

ТЕТРАГОНАЛЬНО ДЕФОРМИРОВАННЫЕ ТЕТРАЭДРИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ ML_4 .

Расщепление d^2 -конфигураций в сильных полях лигандов D_{2d} симметрий

М. И. Бан

Используя приближение сильного поля, рассчитали энергетическое состояние электронов, происходящих из расщепления конфигураций создаваемых из d^2 электронных структур в лигандных полях D_{2d} (деформированные тетраэдрические) симметрии в зависимости от параметров В электростатического и лигандных полей, а также угла деформации.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОДНЫХ РЕАКЦИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ РТУТИ В ПРИСУТСТВИИ СУЛЬФИДОВ

Л. ХАКЛ

Институт общей и физической химии университета им. Йожефа Аттилы, г. Сегед

Ф. СЕБЕНИ

Педагогический институт, г. Суботица, Югославия

И. ГОРВАТ

Институт общей и физической химии университета им. Йожефа Аттилы, г. Сегед

(Поступило в редакцию 20-ого декабря 1971 г.)

На основании термодинамических данных составлены равновесные диаграммы зависимости потенциал-рН для тройной системы $\text{Hg/S/H}_2\text{O}$. Предполагаемые электродные реакции были экспериментально проверены методом прерывистой гальваностатической поляризации. Из полученных экспериментальных данных сделаны соответствующие выводы относительно образования и превращений различных сульфидов.

Введение

Известно, что на основании равновесных диаграмм потенциал-рН для данной системы металл/электролит можно сделать ряд важных заключений, как относительно теоретически возможных электрохимических процессов, так и для ряда практических, например, коррозионных проблем. Для двойных систем $\text{Me/H}_2\text{O}$ такие теоретические диаграммы были составлены К. Нагел и Е. Ланге [1—3], а также М. Пурбе и другими [4—7]. Такие диаграммы для тройных систем $\text{Me/S/H}_2\text{O}$ рассчитали И. Горват и М. Новак [8, 9] и И. Буйе и И. П. Бренэ [10].

Из числа факторов, ограничивающих применимость равновесных диаграмм зависимости потенциал-рН, наиболее важным является недостаточная достоверность термодинамических данных, применяемых для расчёта равновесных потенциалов предполагаемых электродных реакций. Имеющиеся в литературе данные в значительной мере различаются [11], поэтому для одной и той же системы, в зависимости от принятых исходных термодинамических данных, можно получить различающиеся даже по своему характеру диаграммы [25].

Вторым весьма важным фактором, ограничивающим применимость диаграмм является то обстоятельство, что прохождение ожидаемых на основании термодинамических данных электродных реакций может тормозиться в ряде случаев кинетическими, физическими и другими факторами. Кроме того, в тройных системах $\text{Me/S/H}_2\text{O}$ в результате относительно большого числа потенциалопределяющих ионов, при прочих равных условиях, термодинамическая ве-

роятность образования различных сульфидов, окислов и гидроксидов приблизительно равна.

Из этого следует обязательность экспериментальной проверки прохождения электродных реакций предполагаемых при составлении теоретических равновесных диаграмм зависимости потенциал-рН.

Исходя из подобных соображений Р. Озе с сотрудниками [12—14] разработали метод экспериментальной проверки равновесных потенциалов для рассматриваемых им двойных систем. Ранее нами была проверена применимость этой, так называемой прерывистой потенциостатической поляризационной методики для тройных систем $\text{Me/S/H}_2\text{O}$ [15]. В ряде работ нами ранее были рассмотрены теоретические и практические вопросы электродных реакций в тройных системах $\text{Me/S/H}_2\text{O}$ [16].

При исследованиях методом прерывистой гальваностатической поляризации оказалось, что в некоторых случаях, повидимому, осуществление отдельных реакций зависело от поликристаллического состояния твердого металла. Поэтому, где это только было возможно, мы исследовали соответствующие амальгамы металлов.

В первую очередь было проведено экспериментальное и теоретическое изучение „чистой” двойной системы $\text{Hg/H}_2\text{O}$ и тройной системы $\text{Hg/S/H}_2\text{O}$. В данной работе представлены результаты этих экспериментов и их обсуждение.

*Равновесные диаграммы зависимости потенциал-рН
для двойной $\text{Hg/H}_2\text{O}$ и тройной $\text{Hg/S/H}_2\text{O}$ систем*

Диаграммы составленные Н. Зубовым и М. Пурбе подробно описаны в атласе Пурбе [17]. Основные электродные реакции, которые при этом приняты во внимание следующие:

A. $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$	$E = -0.0591 \text{ pH} - 0.0295 \log p_{\text{H}_2}$
B. $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$	$E = 1.129 - 0.0591 \text{ pH} + 0.0149 \log p_{\text{O}_2}$
1. $2\text{Hg} = \text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^-$	$E = 0.788 + 0.0295 \log [\text{Hg}_2^{2+}]$
2. $\text{Hg}_2^{2+} = 2\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^-$	$E = 0.920 + 0.0295 \log [\text{Hg}^{2+}]^2/[\text{Hg}_2^{2+}]$
3. $\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{HgO} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$E = 1.064 - 0.1182 \text{ pH} - 0.0295 \log [\text{Hg}_2^{2+}]$
4. $\text{Hg}_2^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} = 2\text{HgOH}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$E = 1.279 - 0.1182 \text{ pH} + 0.0295 \log [\text{Hg}(\text{OH})_2]^2/[\text{Hg}_2^{2+}]$
5. $\text{Hg} + \text{H}_2\text{O} = \text{HgO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$E = 0.926 - 0.0591 \text{ pH}$
6. $\text{Hg} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{HgOH}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$E = 1.034 - 0.0591 \text{ pH} + 0.0295 \log [\text{Hg}(\text{OH})_2]$
7. $\text{Hg} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{NHgO}^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$E = 1.474 - 0.0886 \text{ pH} + 0.0295 \log [\text{NHgO}_2^-]$

Соответствующая диаграмма представлена на рис. 1.

Равновесная диаграмма зависимости потенциал-рН для тройной системы $\text{Hg/S/H}_2\text{O}$ впервые была составлена Ф. Себени [18]. Им были приняты во внимание следующие основные электродные процессы:

8. $\text{Hg} + \text{H}_2\text{S} = \text{HgS} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$E = -0.090 - 0.0591 \text{ pH} - 0.0295 \log p_{\text{H}_2\text{S}}$
9. $\text{Hg} + \text{HS}^- = \text{HgS} + \text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$E = -0.305 - 0.0295 \text{ pH} - 0.0295 \log [\text{HS}^-]$
10. $\text{Hg} + \text{S}^{2-} = \text{HgS} + 2\text{e}^-$	$E = -0.720 - 0.0295 \log [\text{S}^{2-}]$
11. $2\text{Hg} + \text{H}_2\text{S} = \text{Hg}_2\text{S} + 2\text{H}^+$	$E = 0.107 - 0.0591 \text{ pH} - 0.0295 \log p_{\text{H}_2\text{S}}$
12. $2\text{Hg} + \text{HS}^- = \text{Hg}_2\text{S} + \text{H}^+$	$E = -0.090 - 0.0295 \text{ pH} - 0.0295 \log [\text{HS}^-]$
13. $2\text{Hg} + \text{S}^{2-} = \text{Hg}_2\text{S} + 2\text{e}^-$	$E = -0.510 - 0.0295 \log [\text{S}^{2-}]$
14. $\text{Hg}_2\text{S} + \text{H}_2\text{S} = 2\text{HgS} + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+$	$E = -0.320 - 0.0591 \text{ pH} - 0.0295 \log p_{\text{H}_2\text{S}}$
15. $\text{Hg}_2\text{S} + \text{HS}^- = 2\text{HgS} + 2\text{e}^- + \text{H}^+$	$E = -0.500 - 0.0591 \text{ pH} - 0.0295 \log [\text{HS}^-]$

16. $\text{Hg}_2\text{S} + \text{S}^{2-} = 2\text{HgS} + 2\text{e}^-$ $E = -0.920 - 0.0295 \log [\text{S}^{2-}]$
 17. $\text{HgS} = \text{Hg}^{2+} + \text{S} + 2\text{e}^-$ $E = 1.090 + 0.0295 \log [\text{Hg}^{2+}]$
 18. $\text{HgS} + \text{H}_2\text{O} = \text{HgO} + \text{S} + 2\text{e}^-$ $E = 1.160 - 0.0591 \text{pH}$

Представленные величины равновесных потенциалов, рассчитанные на основании данных Латимера [19], относятся к черной модификации HgS. В уравнениях реакций, относящихся к красной модификации HgS, соответствующие изменения учитываются в значениях E_0 . Равновесные диаграммы зависимости потенциал-рН для упомянутых модификаций HgS представлены на рис. 2^а и 2^б.

Пурбе [17], рассматривая равновесные диаграммы зависимости потенциал-рН для двойной системы Hg/H₂O, в соответствии с экспериментальными данными, пришел к выводу, что Hg в растворах электролитов, не обладающих окисляющим действием, практически во всех областях рН не растворяется и, следовательно, ведет себя как благородный металл. В растворах электролитов, обладающих окисляющим действием, при рН < 4 образуются Hg_2^{2+} ионы. При более высоких рН окисление сопровождается образованием HgO. Тот факт, что ион Hg_2^{2+} является наиболее устойчивым легко объяснить пользуясь правилом Лутера [20]. Стандартные потенциалы соответствующих степеней окисления могут быть поставлены в ряд:

$$E_{\text{Hg} \rightarrow \text{Hg}_2^{2+}} = +0.78 \text{ V} < E_{\text{Hg} \rightarrow \text{Hg}^{2+}} = +0.85 \text{ V} < E_{\text{Hg}_2^{2+} \rightarrow \text{Hg}^{2+}} = +0.92 \text{ V}$$

С учетом представленного ряда, в уравнении $\text{Hg}^{2+} + \text{Hg} \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+}$ равновесие сильно сминуто вправо ($\log K \approx 2.1$). Непосредственное образование ионов Hg^{2+} из Hg следует ожидать только при условии достаточно большой анодной поляризации.

Рассмотрение равновесных диаграмм зависимости потенциал-рН показывает, что сульфиды металлической ртути самопроизвольно образуются во всех областях рН. Произведение растворимости HgS [21] весьма мало ($K_p = 4 \cdot 10^{-53}$), поэтому во всех областях рН поверхность Hg покрыт слоем HgS. Стандартные потенциалы переходов сульфидов различных степеней окисления:

$$E_{\text{Hg} \rightarrow \text{Hg}_2\text{S}} = +0.107 \text{ V} > E_{\text{Hg} \rightarrow \text{HgS}} = -0.09 \text{ V} > E_{\text{HgS} \rightarrow \text{Hg}_2\text{S}} = -0.320 \text{ V}$$

Следовательно, согласно правилу Лутера в реакции $\text{Hg}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{Hg} + \text{HgS}$ ($\log K = 6.6$) равновесие сильно сминуто вправо. Восстановление и окисление

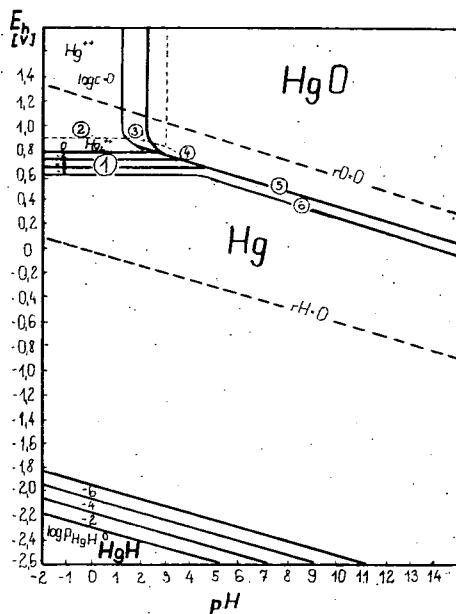


Рис. 1. Равновесная диаграмма зависимости потенциал-рН для двойной системы Hg/H₂O [17]

Hg_2S роисходит непосредственно на поверхности металлической ртути и, таким образом, электрод второго рода $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{S}/x^-$ (где x^- может быть: H_2S , HS^- или S^{2-}) можно получить экспериментально только в процессе поляризации как переходное состояние системы.

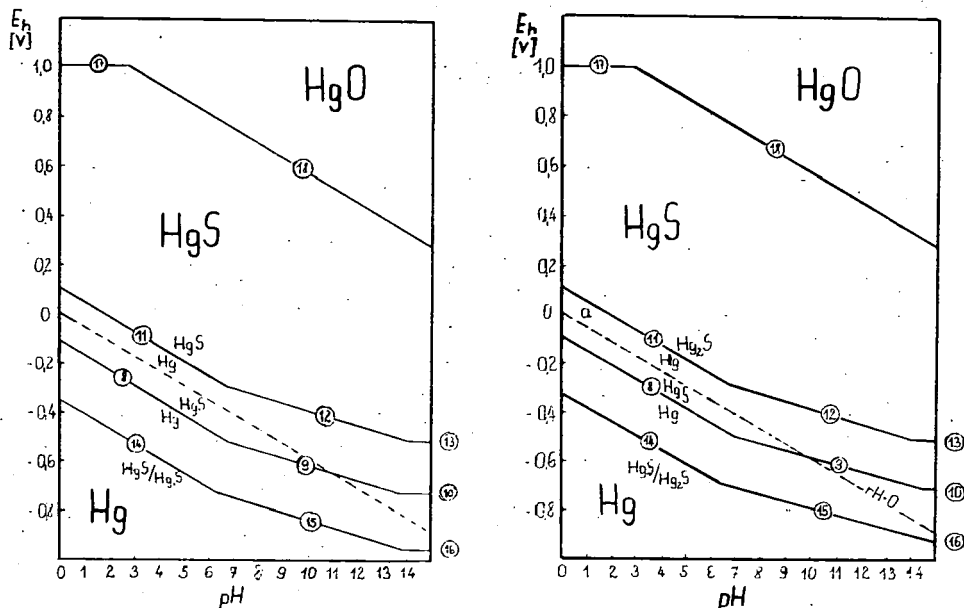


Рис. 2. Равновесная диаграмма зависимости потенциал-pH для тройной системы $\text{Hg}/\text{S}/\text{H}_2\text{O}$: а) HgS — черная модификация; б) HgS — красная модификация

Из рассмотренных диаграмм также следует, что в сильно окисляющих средах или при анодной поляризации можно ожидать превращение сульфидов в окислы. Эта реакция ограничивает верхний предел стабильности сульфидов. На основании сравнения двойных и тройных систем следует ожидать, что при анодной поляризации из металлической Hg может непосредственно образоваться HgO .

В кислой области pH можно также ожидать, что при анодной поляризации происходят реакции восстановления продуктов окисления H_2S с появлением элементарной серы. Таким образом, большое число возможных реакций обуславливает необходимость экспериментальной проверки теоретических диаграмм для тройной системы $\text{Hg}/\text{S}/\text{H}_2\text{O}$.

Краткое описание методики эксперимента

Подробное описание методики была нами опубликовано ранее [15]. Исследуемый электрод представлял собой металлическую ртуть помещенную в у-образную стеклянную трубку. Ртуть в том конце у-образной трубки, который входил в ячейку образовывал выпуклый мениск. Эта поверхность соприкаса-

лась с исследуемым электролитом. Противоположным электродом служил платиновый электрод. Растворы различных веществ (марки ч. д. а.) проготовлялись в четырехкратно перегнанной дистиллированной воде. Готовые растворы освобождались от кислорода барботированием очищенного азота. Основная измерительная аппаратура состояла из гальваностата, периодического прерывателя тока и прибора для регистрации напряжения. Испытуемый электрод поляризовался циклическими импульсами. Периодичность поляризации и стационарного состояния составляла 1 ± 0.2 сек.

Экспериментальные данные. Идентификация уровней стационарных потенциалов, образующихся на диаграммах зависимости потенциал-время

1. Двойная система $\text{Hg}/\text{H}_2\text{O}$. Диаграммы зависимости потенциал-время, полученные методом прерывистой гальваностатической поляризации, представлены на рис. 3.

Из диаграмм зависимости потенциал-время видно, что при выключении тока на более длительное время перед поляризацией или после катодной поляризации образуется определенный достаточно неустойчивый уровень стационарного потенциала (уровень *a*). Потенциал этого уровня, повидимому, в соответствии с переходом $\text{Hg} \rightarrow \text{Hg}_2^{2+}$ определяется активностью Hg_2^{2+} на поверхности, которая зависит от растворения Hg при данном pH.

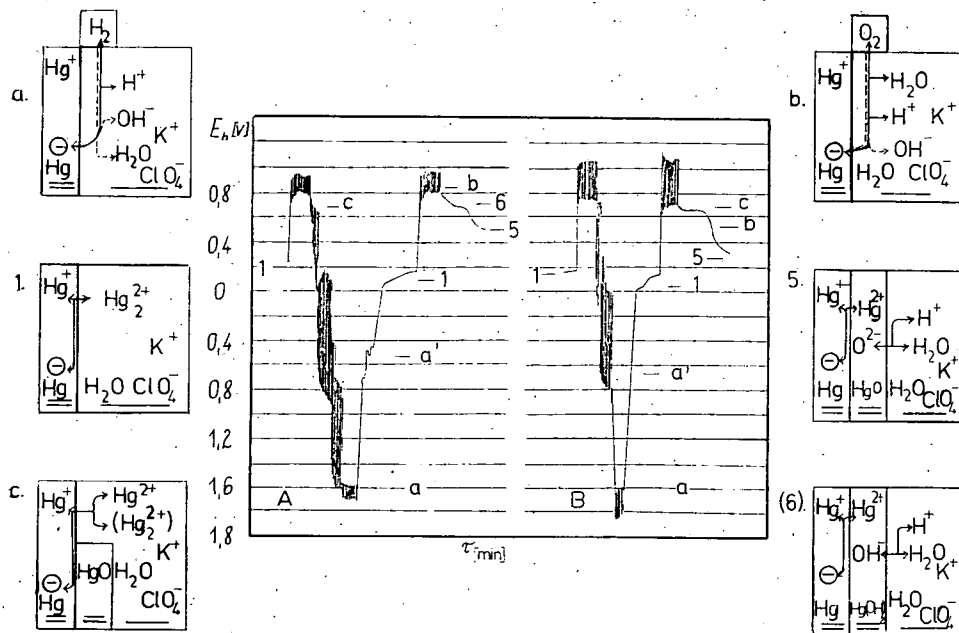


Рис. 3. Фазовые схемы электродных реакций и диаграмма зависимости потенциал-время для двойной системы $\text{Hg}/\text{H}_2\text{O}$. Электролит — 3% NaClO_4 , поляризационный ток — 3 мА/см^2
 А: pH=6.8; В: pH=11.8

При анодной поляризации потенциал сразу же достигает уровня, соответствующего области выделения кислорода (уровень ϵ). Для этого уровня в качестве величины стационарного потенциала можно принять уровень ϵ , который не зависит от pH. Вероятно, потенциал границы раздела металл/электролит определяется ионами Hg^{2+} или соотношением $\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}$, которые находятся на поверхности Hg, частично покрытой HgO .

Причина частичного покрытия поверхности заключается в том, что поверхностное натяжение металлической ртути (и, следовательно, поверхность изучаемого электрода) зависит от величины потенциала и, вследствие этого, слой HgO , образующийся при анодной поляризации в отсутствие тока растворяется и металл приходит в непосредственное соприкосновение с электролитом.

На образующемся, вследствие анодной поляризации, уровне положительного потенциала изменение электро-химического потенциала образования ионов Hg^{2+} является величиной отрицательной и, поэтому, может происходить и при отсутствии тока. Однако, при этом потенциале в отсутствие тока происходит также образование HgO и, таким образом, постепенно вся поверхность покрывается слоем HgO . Следовательно стационарный потенциал за относительно короткое время снижается до величины стационарного потенциала электрода второго рода $\text{Hg}/\text{HgO}/\text{OH}$ (уровень 5).

При катодной поляризации, образовавшийся на поверхности ртути анодный HgO восстанавливается и после этого потенциал приобретает значения более

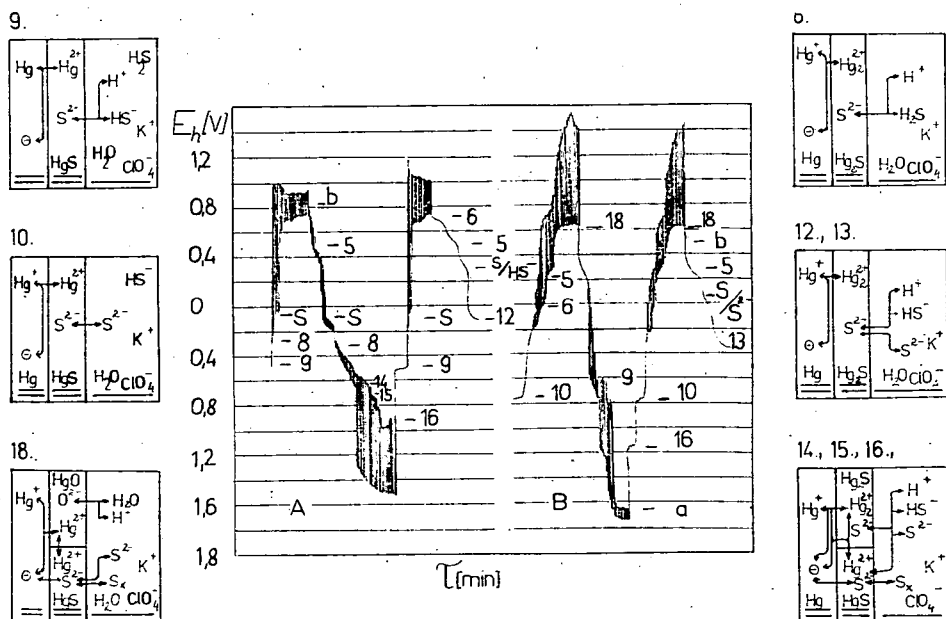


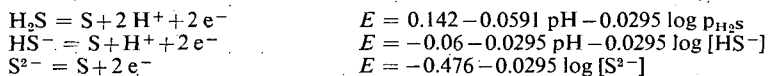
Рис. 4. Фазовые схемы электродных реакций и диаграммы зависимости потенциал-время для тройной системы $\text{Hg}/\text{S}/\text{H}_2\text{O}$. Электролит — 3% NaClO_4 ; А: pH=4.8 насыщ. H_2S ; В: pH=11.3, 0.1 M Na_2S .

отрицательные чем -1.5 вольт. В это время на поверхности Hg начинается непрерывное выделение водорода, что соответствует описанному в литературе [21] перенапряжению выделения водорода на ртути.

2. *Тройная система Hg/S/H₂O.* Диаграммы зависимости потенциал-время, полученные в присутствии H₂S и Me₂S представлены на рис. 4.

Из рисунка следует, что перед поляризацией или после катодной поляризации в отсутствие внешнего тока стационарный потенциал устанавливается на уровне равновесных потенциалов реакций № 9 и 10. Это свидетельствует о том, что на поверхности ртути при отсутствии тока образуется HgS и в зависимости от pH образуются электроды второго рода Hg/HgS/HS⁻ (A) или Hg/HgS/S²⁻ (B).

При анодной поляризации на поверхности HgS образуется H₂S. Это можно себе представить, если S²⁻ частично переходит в S_x. Для двойной системы H₂S/H₂O в диаграмме Пурбе (в кислой области при этих же величинах потенциала: pH=4.8, E=от 350 до 0.) предполагают образование элементарной серы, согласно уравнениям реакций:



При потенциалах с более высокими положительными значениями, элементарная сера может перейти в SO₄²⁻ ион:



Наряду с описанным выше механизмом образования H₂S, по всей вероятности, параллельно происходит образование элементарной серы или сульфатных ионов в окислительно-восстановительных реакциях. Поэтому поверхность внешнего слоя приобретает желтый цвет, что обнаруживается и невооруженным глазом.

При дальнейшей поляризации стационарная величина потенциала стабилизуется в области величины равновесного потенциала реакции № 18. Вероятно, что при этом происходит превращение Hg_xS_y → HgO. Это следует также из того обстоятельства, что в последующем за анодной поляризацией достаточно длительном обесточенном периоде или при катодной поляризации, потенциал временно становится стационарным в области величины равновесного потенциала перехода Hg → HgO. Непосредственное осуществление перехода Hg → HgO наиболее вероятно в области щелочной pH (реакция № 5). На поверхности электрода выдержанного достаточно длительное время в обесточенном состоянии после анодной поляризации устанавливается стационарный потенциал соответствующий равновесию Hg/Hg₂S. В области более высоких положительных величин для образующихся задержек падения потенциала нами обозначены номера соответствующих предполагаемых реакций. При катодной поляризации, нам представляется, устанавливаются стационарные уровни потенциала, соответствующие области равновесных потенциалов переходов Hg → HgS и HgS → HgS/Hg₂S, что должно свидетельствовать об осуществлении этих реакций. В щелочной области осуществление реакций № 15 и 16 представляется наиболее вероятным. После катодной поляризации, при достаточно длительном обесточенном состоянии устанавливается уровень потенциала соответствующий переходу Hg → HgS, это находится в хорошем соот-

ветствии с правилом Лутера и полученными нами экспериментальными данными.

В данной работе мы обобщили результаты, которые следовали из сопоставления величин уровней стационарных потенциалов полученных методом прерывистой гальваностатической поляризации и равновесных диаграм зависимости потенциал-рН для исследуемой системы. В настоящее время продолжается детальное изучение описанных систем, результаты которого будут сообщены в дальнейшем.

Литература

- [1] Lange, E., K. Nagel: Z. Electrochem. **44**, 792, 856 (1938).
- [2] Nagel, K.: Z. Electrochem. **55**, 144 (1951).
- [3] Nagel, K.: Passivierende Filme und Deckschichten. (Springer Verlag, Berlin, 1956) S. 92—98.
- [4] Pourbaix, M.: Chim. Ind. **41**, 110 (1939).
- [5] Pourbaix, M.: Thermodynamics of Dilute Aqueous Solutions (Arnold, London, 1949) pp. 80, 92.
- [6] Pourbaix, M.: Corrosion **5**, 121 (1949).
- [7] Delahay, P., M. Pourbaix, P. Van Rysselberge: J. Chem. Educ. **27**, 683 (1950).
- [8] Horváth, J., M. Novák: Acta Chim. Hung. **34**, 455 (1962).
- [9] Horváth, J., M. Novák: Corros. Sci. **4**, 159 (1964).
- [10] Bouet, J., J. P. Brenet: Corros. Sci. **3**, 61 (1963).
- [11] Göhr, H.: Electrochim. Acta **11**, 827 (1966).
- [12] Nagel, K., R. Ohse, E. Lange: Z. Electrochem. **61**, 795 (1957).
- [13] Ohse, R.: Z. Phys. Chem. N. F. **21**, 406 (1959).
- [14] Ohse, R.: Z. Electrochem. **64**, 1171 (1960).
- [15] Hackl, L.: Acta Phys. et Chem. Szeged **11**, 89 (1965).
- [16] Horváth, J., L. Hackl: Corros. Sci. **5**, 525 (1965).
Horváth, J., L. Hackl, A. Rauscher: Comptes Rendus du 2. Symposin Européen sur les Inhibiteurs de Corrosion: Ferrara (1966).
Horváth, J., L. Hackl: Conference on some Aspects of Physical Chemistry. Budapest (1966).
- [17] Pourbaix, M.: Atlas d'équilibres électrochimiques. (Gauthier-Villars, Paris 1963).
- [18] Szebenyi, F.: Докторская диссертация, Сегед, 1969.
- [19] Latimer, W. M.: The Oxidation States of the Elements and their Potential in Aqueous Solutions. (Prentice Hall, New York, 1938).
- [20] Luther, R.: Z. Phys. Chem. **34**, 488 (1900); **36**, 391 (1901).
- [21] Dobos, D.: Elektrokémiai Táblázatok (Электрохимические таблицы) Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1965).
- [22] Erdey-Grúz, T.: Elméleti Fizikai Kémia (Теоретическая физическая химия) 3. т. стр. 162. (Tankönyvkiadó, Budapest, 1962).
- [23] Göhr, H.: Electrochim. Acta **10**, 747 (1965).
- [24] Vetter, K. J.: Z. Electrochem. **66**, 577 (1962).
- [25] Myamlin, V. A., Y. V. Pleskov: Electrochemistry of Semiconductors (Plenum Press, New York, 1967) p. 26.

THERMODYNAMISCHE UND EXPERIMENTELLE UNTERSUCHUNG VON ELEKTRODREAKTIONEN AN Hg-OBERFLÄCHEN IN GEGENWART VON SULFIDEN

L. Hackl, F. Szebenyi, J. Horváth

Auf Grund thermodynamischer Daten wurde das Potential-pH Gleichgewichtsdiagramm des Hg/S/H₂O ternären Systems zusammengestellt. Die Verwirklichung der verschiedenen theoretischen Gleichgewichtspotentiale wurde experimentell mit der Methode der intermittiert galvanostatischen Belastung untersucht. Aus den theoretischen und experimentellen Ergebnissen konnten Schlüsse auf die Ausbildung und Umbildung der verschiedenen Sulfide gezogen werden.

MEASUREMENT OF THE WATER VAPOUR PERMEABILITY OF FILMS

S. A. GILDE, F. SIROKMÁN and É. HAJDÚ

Department of Radiochemistry, Attila József University, Szeged

(Received January 7, 1972)

A method has been developed for the measurement of the water vapour permeability of various types of film. The amounts of water diffusing through were determined in a system of constant vapour content by using H_2O labelled with H^3 and by measuring the activities. The method was used to determine the water vapour permeabilities (WVP) of various films. In the case of different thicknesses it was possible to determine characteristic values of the permeability constant (PC) for the individual films. The method is suitable for the comparative characterization of various paint films and protective coatings.

In the study of corrosion processes and in the establishment of the quality of protective coatings an important role is played by the examination of the water permeabilities of the various protective layers.

Both gravimetric and radioactive isotope methods have been described for the study of the water permeabilities of paint films [1—3]. The gravimetric methods require much time and are rather difficult to carry out, while special methods have been worked out with the aid of the reported radioactive isotope methods.

The aims of the present work were the development of a generalizable method suitable for the detection of a few μg of water, the study of the applicability of the method in various paint films and, on the basis of measurements, to give characteristic data for the different paint films, permitting the comparison of films of varying qualities and thicknesses.

A definite pressure of water vapour labelled with H^3 was maintained on one side of the film to be examined, and the amount of water permeating through in unit time was determined by measurement of the activity. Our measurements were carried out in an atmosphere of 50% relative vapour content, provided by the vapour pressure above a 42% H_2SO_4 solution.

The free film to be examined was stretched onto a glass vessel with a ground rim containing, a drying agent, fixed with a plexi foil provided with a hole. The appropriate sealing was ensured by silicone grease.

The samples thus pre-prepared were placed into an atmosphere containing H^3 -labelled water vapour of known specific activity, at 23°C . After a definite time, the drying agent (anhydrous CaCl_2) was washed out of the vessels with ethanol into K-free Packard cells, and a scintillation liquid (toluene solution containing 0.8% PPO and 0.01% POPOP) was added for the activity measurements. The activity was measured with a PACKARD—TRICARB single-channel scintillation counter, which at an amplification of 50 with a window-width of 50—1000 measures the tritium with an efficiency of about 22%.

From the knowledge of the specific activity (7247 cpm/mg) of the applied H^3 -labelled water, the activity values obtained in the measurements were used to determine the water vapour permeability (WVP) used [1] for the comparison of films of identical thickness:

$$WVP = \frac{\text{amount of water permeated (g)}}{\text{surface of examined film (cm}^2\text{) \cdot time (hr)}}$$

and also the permeability constant (PC), an indicator [1] suitable for the comparison of studies carried out with different vapour contents and films of different thicknesses:

$$PC = \frac{WVP \text{ (g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{hr}^{-1}\text{)} \cdot \text{film thickness (cm)}}{\text{pressure of system (mmHg)}}$$

In accordance with the above, measurements were made on cellulose-based industrial foils of various water permeabilities (Tables I and II) and on films of various thicknesses prepared from different types of paint.

Films of 20–150 μm thickness were prepared for our studies; times of measurement applied were 6–90 hrs. The films were made from paints based on an air-drying cellulose derivative, on a rubber derivative, and on a two-component polyurethane, and from two paints based on epoxide resin. As an example the results obtained in one series of measurements are given in Table III.

Table I
Foil of 27 μm -thickness

Measurement time hr	Activity cpm	WVT	Average WVT	PC $\text{g} \cdot \text{cm}^{-1} \text{hr}^{-1} \text{mmHg}^{-1}$
		$\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \text{hr}^{-1}$		
1.0	1318	$3.41 \cdot 10^{-5}$	$(4.65 \pm 0.37) \cdot 10^{-5}$	$(1.02 \pm 0.09) \cdot 10^{-8}$
12.0	19726	$4.27 \cdot 10^{-5}$		
18.0	23502	$3.39 \cdot 10^{-5}$		
30.5	64986	$5.54 \cdot 10^{-5}$		
46.0	78817	$4.45 \cdot 10^{-5}$		
55.6	112794	$5.27 \cdot 10^{-5}$		
70.0	155800	$5.78 \cdot 10^{-5}$		
93.0	179713	$5.02 \cdot 10^{-5}$		

Table II
Foil of 30 μm -thickness

Measurement time hr	Activity cpm	WVT	Average WVT	PC
		$\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \text{ hr}^{-1}$		$\text{g} \cdot \text{cm}^{-1} \text{ hr}^{-1} \text{ mmHg}^{-1}$
23.3	1692	$1.89 \cdot 10^{-6}$	$(2.18 \pm 0.10) \cdot 10^{-6}$	$(5.4 \pm 0.2) \cdot 10^{-10}$
46.3	3616	$2.03 \cdot 10^{-6}$		
70.3	6606	$2.44 \cdot 10^{-6}$		
94.7	8210	$2.25 \cdot 10^{-6}$		
118.7	10494	$2.29 \cdot 10^{-6}$		

Table III
Paint films of different thicknesses

Thickness μm	Time of measurement hr	Activity cpm	WVT $\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\text{ hr}^{-1}$	PC $\text{g}\cdot\text{cm}^{-1}\text{ hr}^{-1}\text{ mmHg}^{-1}$
30	23.0	3953	$4.47\cdot 10^{-6}$	$1.11\cdot 10^{-9}$
43	23.0	2210	$2.50\cdot 10^{-6}$	$0.89\cdot 10^{-9}$
45	71.7	8473	$3.07\cdot 10^{-6}$	$1.14\cdot 10^{-9}$
50	47.3	5908	$3.25\cdot 10^{-6}$	$1.34\cdot 10^{-9}$
55	30.5	3555	$3.03\cdot 10^{-6}$	$1.38\cdot 10^{-9}$
65	22.0	2453	$2.90\cdot 10^{-6}$	$1.55\cdot 10^{-9}$
75	47.0	4783	$2.64\cdot 10^{-6}$	$1.64\cdot 10^{-9}$
97	72.3	5353	$1.92\cdot 10^{-6}$	$1.54\cdot 10^{-9}$
110	72.3	5478	$1.97\cdot 10^{-6}$	$1.79\cdot 10^{-9}$
111	47.0	3885	$2.15\cdot 10^{-6}$	$1.97\cdot 10^{-9}$
144	22.0	1162	$1.37\cdot 10^{-6}$	$1.63\cdot 10^{-9}$

Since the PC values calculated from the average of the WVP values are almost the same for different times of measurement (Tables I and II), and since the measurements are reproducible, the characteristic PC values for the individual films can be calculated on the basis of a measurement time of 25–30 hrs.

It can be established from the data of Table III that even in the case of different times of measurement the PC values of films of different layer thicknesses give a constant value characteristic for the film.

Table IV
PC values for different paints

Paint type	PC $\text{g}\cdot\text{cm}^{-1}\text{ hr}^{-1}\text{ mmHg}^{-1}$	Average error of mean value
Cellulose derivative	$9.8\cdot 10^{-9}$	$0.7\cdot 10^{-9}$
Rubber derivative	$1.45\cdot 10^{-9}$	$0.09\cdot 10^{-9}$
Polyurethane	$1.66\cdot 10^{-9}$	$0.03\cdot 10^{-9}$
	$4.1\cdot 10^{-9}$	$0.1\cdot 10^{-9}$
Epoxide resin	$6.4\cdot 10^{-10}$	$0.2\cdot 10^{-10}$

Table IV contains the calculated PC values of some films prepared from different base materials, and the average errors of the mean values determined for the individual films. It can be seen from the data of the table that the dependence of the PC values on the quality of the film considerably exceeds the maximum mean error values. This makes it possible to use the calculated data for the characterization of the individual films.

References

- [1] Deterding, J. H., D. W. Singleton, R. W. Wilson: *Farbe und Lack* 70, 35 (1964).
- [2] Linowitzki, V., W. Hoffmann: *Kunststoffe* 55, 765 (1965).
- [3] Herbig, J., K. Kleinz: *Farbe und Lack* 75, 731 (1969).

ИЗМЕРЕНИЯ ВОДОПРОНИЦАЕМОСТИ ПЛЕНОК МЕТОДОМ
ИЗОТОПОВ*Ш. А. Гилде, Ф. Широ́кман и Е. Ха́нду*

Разработана методика, пригодная для определения водопроницаемости различных пленок. В системе, обладающей постоянным давлением пара, с применением воды меченой H^3 определили количество продифундировавшей воды по её активности. Этим методом определили водо-пропускающую способность (ВПС) для различных пленок. Путём определения удельной проницаемости пленок различной толщины, были рассчитаны соответствующие константы проницаемости для различных пленок. Предлагаемая методика пригодна для сравнительной характеристики различных защитных пленочных и лаковых покрытий.

PROBLEME UND ENTWICKLUNGSTENDENZEN BEI DER FESTPHASENPEPTIDSYNTHESE*

Von

G. LOSSE

Sektion Chemie der Technischen Universität Dresden

(Eingegangen am 16. Oktober, 1971)

An Hand der Probleme und der Entwicklungsrichtungen der Peptidsynthese in der Festphase werden u. a. die Prinzipien der Methode, der Träger und dessen Funktionsgruppen, die verschiedenen Schutzgruppenkombinationen und die Abspaltung der Peptide vom Träger, sowie die Bedeutung der Blocker und der analytischen Kontrolle der Kupplung behandelt. Es werden die bedeutendsten Resultate der letzten Jahre hervorgehoben, sowie eigene Untersuchungen auf diesem Gebiete besprochen.

Einleitung

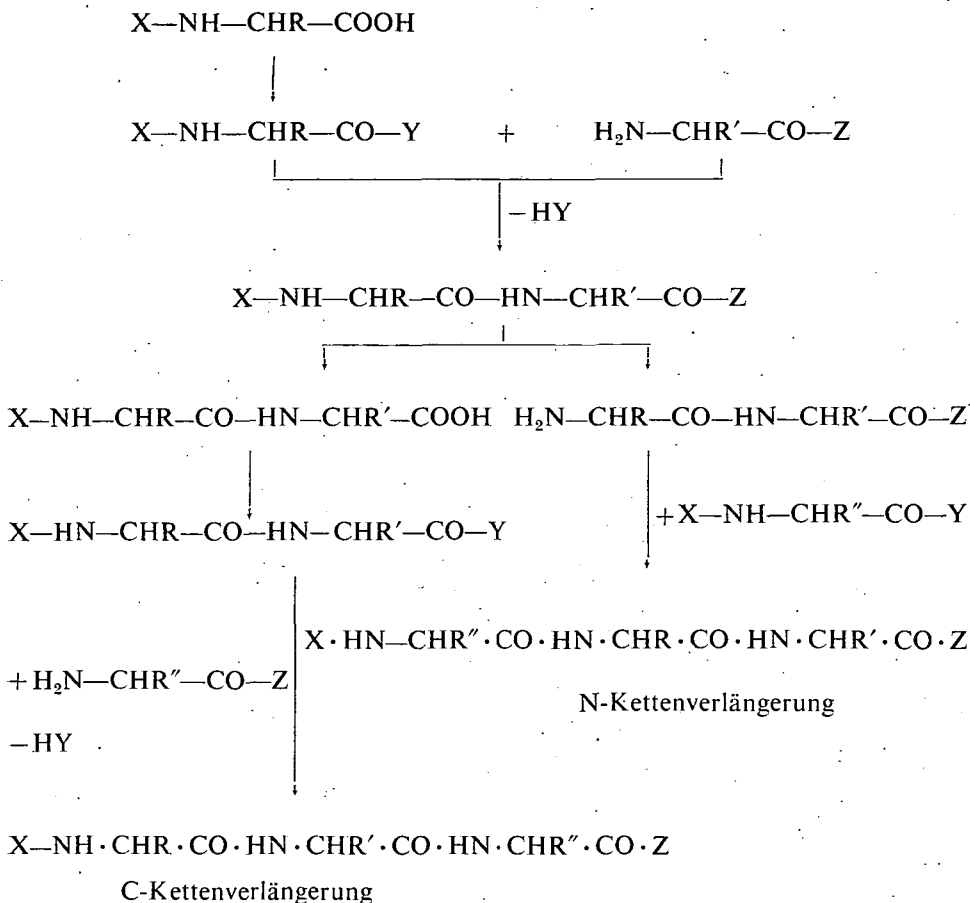
Schema 1 zeigt das Grundprinzip jeder Peptidsynthese. Die Aminogruppe der Ausgangsaminosäure wird zunächst temporär durch den Substituenten X blockiert und die Carboxylgruppe dann durch einen reaktiven Substituenten Y aktiviert. Anschließend erfolgt Kupplung mit dem C-geschützten Derivat einer zweiten Aminosäure zum beidseitig geschützten Dipeptid-Derivat. Als Schutzgruppe X wendet man zweckmäßig hydrogenolyse- oder acidolyseempfindliche Substituenten vom Urethantyp an. Y ist in der Regel das Azid, Anhydrid, der aktive Ester oder das Aktivierungsprodukt durch Dicyclohexyl-carbodiimid (DCCI), Z gewöhnlich eine leicht entfernen- oder umwandelbare Estergruppe. X und Z müssen zweckmäßigerweise unabhängig voneinander entfernenbar sein. Bei Abspaltung von Z entsteht eine Carboxylkomponente, welche eine schrittweise Weiterverlängerung zum Carboxylende hin ermöglicht. Dieser Weg ist zu verwerfen, da die Carboxylgruppe einer peptidgebundenen Aminosäure aktiviert wird, was die Gefahr einer Racemisierung in sich birgt. Bei Entfernung von X entsteht eine Aminokomponente, was die schrittweise Weiterverlängerung mit urethangeschützten, C-aktivierten Aminosäuren zum Aminoende hin ermöglicht. Dieser Weg ist vorzuziehen, da hier keinerlei Racemisierung stattfinden kann.

Da einem schrittweisen Aufbau wegen der immer schwerer werdenden Trennung von Ausgangs- und Endprodukt Grenzen gesetzt sind, geht man bei der Synthese höherer Peptide zu Fragmentkondensationen, d. h. Vereinigung von Carboxylkomponente mit der Aminosäurekomponente, über. Hier ist die Aktivierung einer peptidgebundenen Carboxylgruppe unumgänglich. Deshalb muß die Strategie der

* Auf Grund eines in den Organisch-Chemischen Instituten der Attila-József-Universität, Szeged (13. Oktober, 1971) und der Loránd-Eötvös-Universität, Budapest (14. Oktober, 1971) gehaltenen Vortrages.

Peptidsynthese so gewählt werden, daß C-terminales Glycin oder Prolin aktiviert bzw. zur Fragmentkondensation die racemisierungsfreie Azidsynthese angewendet wird.

Schema 1

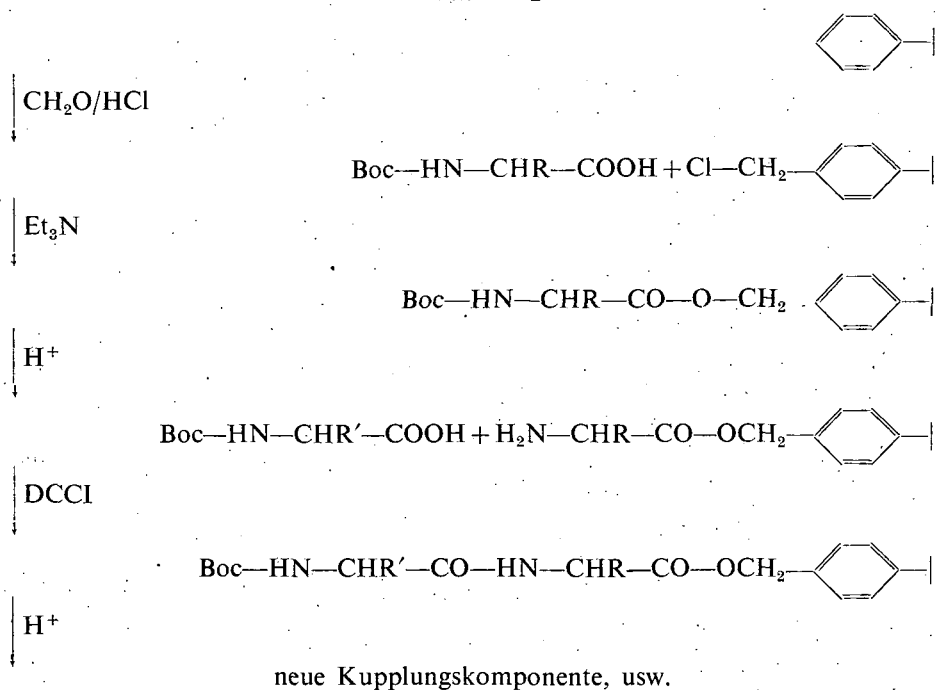


Die MERRIFIELD-Synthese ordnet sich nun völlig in dieses Grundschemata ein. Sie stellt keine neue Strategie, sondern eine verbesserte Synthesemethodik dar, bei der ebenfalls ein Aminosäureester schrittweise und N-terminal mit urethangeschützten Aminosäuren verlängert wird. Die Besonderheiten dieses Verfahrens ergeben sich aus der Tatsache, daß der Aminosäureester ein Polymeres darstellt.

Grundlagen der Festphasensynthese (Merrifield-Synthese)

Zuerst soll die MERRIFIELD-Synthese [1—3] im engeren Sinne besprochen werden. Später werden auch Varianten und andere Verknüpfungsmöglichkeiten für Peptide an festen Trägern behandelt. Grundprinzip der MERRIFIELD-Synthese ist die schrittweise N-terminale, d. h. racemisierungsfreie Kettenverlängerung eines polymeren Aminosäurebenzylesters mit *tert.*-Butyl-oxycarbonyl(Boc)-Aminosäuren. Nach beendeter Synthese wird das Peptid unter Spaltung der Harz-Benzylesterbindung abgetrennt und isoliert. Da man in heterogener Phase arbeitet, können die Reinigungsoperationen auf einfache Filtrier- und Waschvorgänge reduziert werden.

Schema 2



Die Kennzeichen der Methode sind folgende:

1. Die C-terminale Aminosäure wird esterartig an ein Chlormethyl-Polystyrol geknüpft (Anesterung). Mit diesem Schritt wird die Synthese gestartet. Er ist ein Spezialfall und wiederholt sich im Laufe des weiteren Ablaufes nicht wieder. Es sind hier besondere Reaktionsbedingungen erforderlich, was vor allen Dingen bei der Anesterung seitenkettengeschützter Aminosäuren berücksichtigt werden muß.
2. Der Syntheseyklus beginnt mit der Eliminierung der Boc-Gruppe, also der NH_2 -Entblockierung. Unter diesen Bedingungen gilt die Harz-Benzylester-

bindung als absolut stabil. In der Praxis muß jedoch mit einem schwachen Angriff bei jedem Abspaltungsschritt der Boc-Gruppe gerechnet werden. Dies kann zu einer sukzessiven Ablösung von Teilen der wachsenden Peptidkette vom Harz und somit zu Ausbeuteverlusten führen. Zu beachten sind auch die Stabilitätsverhältnisse an den Seitenketten der wachsenden Peptidkette unter den wiederholten Acidolyseschritten.

3. Knüpfung der Peptidbindung mit der Carboxylgruppe der nächsten urethangenschutzten Aminosäure. In der Regel wird hierzu Dicyclohexylcarbodiimid (DCCI) verwendet. Ein praktisch quantitativer oder hochprozentiger Umsatz ist in diesem Schritt unbedingt erforderlich, um Sequenzabbrüche zu vermeiden, die das Endprodukt verunreinigen und sich schwer abtrennen lassen würden. Erreicht wird ein solcher durch Anwendung von Kupplungskomponente und Knüpfungsreagens in 3- bis maximal 5-molarem Überschuß. Wichtig ist auch die Quelfähigkeit der Matrix, die ein möglichst weitgehendes Eindringen der Reagentien und Lösungsmittel ermöglichen soll. Mit diesem Schritt ist der erste Zyklus abgeschlossen.

4. Durch Wiederholung dieser Operationen (Entblockierung und Kupplung) gelangt man stufenweise zum gewünschten Peptid, welches zum Schluß acidolytisch (HBr/Eisessig, HBr/TFA oder HF) vom Träger abgespalten wird. Unter diesen Bedingungen werden auch die meisten Seitenkettenschutzgruppen eliminiert. Gegebenenfalls müssen einige von ihnen nachträglich durch Spezialreagenzien entfernt werden. Man erhält auf diese Weise völlig entblockierte Peptide, die keinerlei Fragmentkondensation oder Weiterverlängerung mehr zugänglich sind.

Der Vorteil der Methode besteht in der einfachen und schnellen Arbeitsweise, man spart während der Synthese aufwendige Reinigungsoperationen ein und hat die Möglichkeit, das Verfahren zu automatisieren. Der Nachteil besteht darin, daß sie große Reagentienüberschüsse und Lösungsmittelmengen erfordert und deshalb nicht sehr ökonomisch ist. Außerdem muß ein Teil der eingesparten Reinigungsschritte durch eine sehr gründliche Endreinigung wieder nachgeholt werden. Schließlich darf man sich durch die spezielle Methodik nicht zu blindem Vertrauen in das planmäßige Ablaufen eines jeden Syntheseschrittes provozieren lassen. Hier sind eine ganze Reihe von analytischen Kontroll- und Absicherungsmaßnahmen erforderlich. Insgesamt ist die Bilanz jedoch positiv, wie die mit dieser Methode in den letzten 5 Jahren erzielten Ergebnisse [1] zeigen.

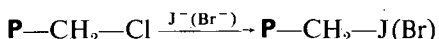
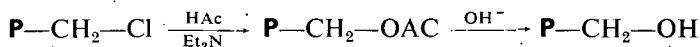
Es sollen jetzt die einzelnen Syntheseschritte detailliert besprochen werden.

Träger und Ankergruppen

1. Ausgangsmaterial ist ein zu 2% mit Divinylbenzol quervernetztes Polystyrolharz (Teilchendurchmesser 20–80 μ). Eine höhere Quervernetzung hat sich als unzweckmäßig erwiesen, weil die Quelfähigkeit sowie Durchlässigkeit derartiger Träger zurückgeht und dadurch niedere Ausbeuten beim Peptidknüpfungsschritt erreicht werden. Der Vorteil solcher höher quervernetzten Harze wäre unter Umständen eine günstigere mechanische Stabilität und bessere Filtrierbarkeit. Eine Quervernetzung <1% sichert keine absolute Unlöslichkeit mehr in organischen Solventien.

2. Die Chlormethyl-Ankergruppe wird zweckmäßig mit Chlordimethyläther/ SnCl_4 [4] eingeführt. Hierbei ist der Substitutionsgrad der Phenylkerne durch

Halogen beliebig variierbar. Zweckmäßig wird ein Chlorgehalt von 2—5% entsprechend einer Substitution von 5—15% aller aromatischen Kerne angestrebt. Da die Anesterung der C-terminalen Aminosäure an die Chlormethylgruppe relativ harte Bedingungen erfordert (80°, 20 Std., in Alkohol oder Essigester mit *tert.* Base [5, 6]), geht man bei empfindlicheren Aminosäurederivaten, wie z. B. Aminosäurederivaten mit Esterbindungen in den Seitenketten, zweckmäßigerweise vom Hydroxymethyl-(BODANSZKY)-Harz aus [7, 8].



Die Anesterung ist hier mit Dimethylformamid-dineopentylacetal oder Carbonyl-diimidazol unter milden Bedingungen möglich. Eine andere Variante, Aminosäuren unter milden Bedingungen am Harz zu binden, besteht darin, daß die Chlormethylgruppe in die reaktivere Jodmethylgruppe [9] übergeführt wird.

Es gibt außer über die Benzylesterbindung grundsätzlich andere Verankerungsmöglichkeiten der C-terminalen Aminosäure am Harz. Dann sind für die Endablösung des Peptides aber andere Spaltungsbedingungen erforderlich, was für den Seitkettenschutz, d. h. die Gewinnung von geschützten Peptidfragmenten, von Bedeutung ist. Hierauf wird später noch einzugehen sein. Hier soll zunächst die Verankerung durch die Benzylesterbindung besprochen werden.

Anesterung

Der Chlorgehalt der eingesetzten Chlormethyl-polystyrole soll in der Größenordnung von 2% (entsprechend 0.8 mA Chlor/g) liegen. Bei der Anesterung wird dann in der Regel eine Beladung von 0.2 bis 0.3 mA Aminosäure/g (entsprechend ca. 20—30% der vorhandenen Chloratome) erreicht. Als Nebenreaktion kann Quaternierung der tertiären Base durch die CH_2Cl -Gruppen eintreten [10, 11] und, sofern man in Alkohol als Lösungsmittel arbeitet, Verätherung. Der Nachweis der Quaternierung ist leicht durch Totalhydrolyse eines Boc-Aminoacyl-Harzes mit 6 n Salzsäure/Eisessig möglich. Nach gründlichem Auswaschen der Matrix ist elementaranalytisch ein konstanter Reststickstoff-Gehalt nachweisbar.

Tabelle I

Trägertyp	Korngröße μ	Chlorgehalt des Trägers (mA/g Harz) Elementaranalyse	Beladung mit Boc-Pro (mA/g Harz) Totalhydrolyse, Kolorimetrie	Veresterungsgrad der CH_2-Cl -Gruppe %
Phenol-Formaldehyd- Kondensat (Resitol-Typ)	60—100	0.75	0.20	27
Polystyrol/2% Divinylbenzol (MERRIFIELD-Harz)	20—80	0.76	0.13	17

Die auf diese Weise gebildete Anionenaustausch-Kapazität ist aber minimal und hat in der Praxis zu keinerlei Störungen bei der Peptidsynthese geführt. Über Nebenreaktionen des Restchlors ist nichts bekannt, so daß heute auf eine nachträgliche Blockierung der überschüssigen Chloratome z. B. durch Austausch mit Triäthylammonium-acetat verzichtet wird.

Die Beladung des Harzes durch die 1. Aminosäure ist als Bezugsgröße für Ausbeutebestimmungen der MERRIFIELD-Synthese von Bedeutung. Sie wird nach Totalhydrolyse und quantitativem Auswaschen aus dem Harz kolorimetrisch oder mit Hilfe eines Aminosäureanalysators bestimmt. Eine andere Möglichkeit besteht in der Anwendung der noch zu besprechenden Analytik für die Kontrolle der einzelnen Kupplungsschritte. Der Aminosäuregehalt soll optimal zwischen 0.1 bis 0.5 mÄ Aminosäure/g Harz liegen. Dies zeigt, daß die Substitution nicht auf die Oberfläche des Harzes beschränkt ist, da sonst nur eine viel kleinere maximale Ladung möglich wäre [12].

Tabelle I zeigt als Beispiel typische Daten für die Beladung auf der Chlor-methyl- und Aminoacyl-Stufe bei zwei Harzen, die wir zum Aufbau der linearen Vorstufe von Gramacidin S verwendeten [13]. Es handelt sich einmal um ein authentisches Chlormethyl-MERRIFIELD-Harz, zum anderen um ein von uns entwickeltes chlormethyliertes, schwach quervernetztes Phenol/Formaldehyd-Harz [14].

N-Schutzgruppe und Spaltung

Heute stehen in der Peptidsynthese etwa 40 N-Schutzgruppen zur Verfügung [15]. Wegen der besonderen Anforderungen, die die Festphasensynthese stellt, sind hiervon jedoch nur wenige praktisch verwertbar.

Für die Festphasensynthese gelten folgende besondere Forderungen:

1. Vollständige und gegenüber der Harz-Benzylesterbindung absolut selektive Abspaltbarkeit über zahlreiche Syntheseschritte hinweg. Quantitative Untersuchungen von uns haben gezeigt, daß bei der Abspaltung der Boc-Gruppe vor allem in den ersten Syntheseschritten ein Angriff bis zu 1% auch auf die Harz-Benzylesterbindung stattfindet [16]. Die Ursache hierfür dürfte u. a. darin zu suchen sein, daß außer „normalen“ Benzylesterbindungen, etwa durch eine *o*-Chlormethylierung oder durch spezielle Anordnung im Polystyrolgerüst z. B. an Vernetzungsstellen, andere Benzylestertypen höherer Acidolyseaktivität gebildet werden.

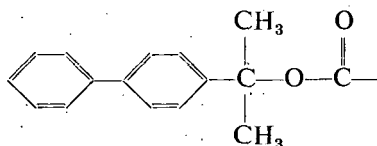
2. Die N-Schutzgruppe muß die anzukuppelnde Aminosäure gegen Racemisierung sichern und sollte daher zweckmäßig ein Urethanrest sein.

3. Bei der Abspaltung der N-Schutzgruppe dürfen nur wenig und einfache Nebenprodukte entstehen, da sonst das Auswaschen des Harzes erschwert würde. Weil sie die genannten Bedingungen optimal erfüllt, wird heute weitgehend die Boc-Gruppe bevorzugt. Grundsätzlich kommen aber auch andere Reste in Betracht, vor allen Dingen dann, wenn sie eine gegenüber der Boc-Gruppe erhöhte Säurelabilität besitzen.

Tabelle II zeigt anhand der von uns [17] in 0.05 Mol Bromwasserstoff-Eisessig gemessenen Spaltungsgeschwindigkeiten die Stabilitätsabstufung einer Reihe ausgesprochen säurelabiler N-Schutzgruppen. Dabei tritt vor allem die Reaktivitätsabstufung zwischen diesen Substituenten und die hohe Säurelabilität speziell der Nps-, Pmz- und Foc-Gruppe hervor.

Entsprechend Tabelle III haben wir die Eignung von einigen dieser säurelabilen Schutzgruppen für die MERRIFIELD-Synthese unter verschiedenen Bedingungen studiert [16]. Es ist ersichtlich, daß außer der Boc-Gruppe, der wegen der Bildung gasförmiger Reaktionsprodukte zweifellos der Vorzug zu geben ist, noch in die engere Wahl die Pmz- und Foc-Gruppe gelangen. So konnten wir unter Anwendung der Foc-Gruppe die lineare Vorstufe von Gramacidin S sowohl an der MERRIFIELD-Matrix als auch an Phenolformaldehyd-Harz in vergleichbarer bzw. höherer Ausbeute als unter Anwendung der Boc-Gruppe synthetisieren [13].

Inzwischen sind hochsäurelabile Schutzgruppen, wie z. B. die Biphenyl-isopropyl-oxycarbonyl (Bpoc)-Gruppe



bekannt, die schon mit Eisessig allein entfernt wird [18]. Dies sind Abspaltungsbedingungen, bei denen selbst die Boc-Gruppe und Seitenschutzgruppen vom *tert*-Butyltyp intakt bleiben.

Tabelle II

Acyolysegeschwindigkeit von verschiedenen N-Schutzgruppen an Glycin-benzylamid in 0.05 Mol HBr/Eisessig bei 20°

N-Schutzgruppe	% Spaltung						K · 10 ⁵
	1	2	5	10	20	60	
	min						
Nps	89	98					3200
Pmz	53	75	96	100			1200
Foc	40	70	94	98			1000
Boc	28	55	89	98			700
Trt	4	9	23	42	60	92	88
Cbo	—	—	—	—	—	1	0.2

Nps = *o*-Nitrophenyl-sulfenyl

Pmz = *p*-Methoxy-benzyl-oxycarbonyl

Foc = Furfuryl-oxycarbonyl

Boc = *tert*-Butyl-oxycarbonyl

Trt = Trityl

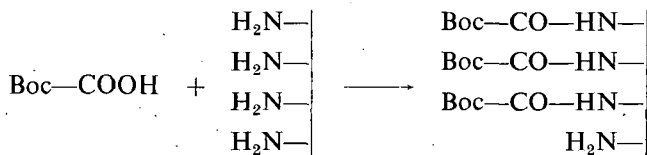
Cbo = Benzyl-oxycarbonyl

Tabelle III

Amino- schutz- gruppe	mÄq. Phe/ g N-gesch. Harz	Spaltreagens für N-Schutz in ml, bezogen auf 10 g N-gesch. Harz	Reakt.- zeit in min bei 20°C	Verhalten der N-Schutzgruppe		Prozentualer Angriff der Harz-Benzyl- ester-Bindung
				Abspaltungsgrad	nachgewiesene Reaktionsprodukte	
Boc	0.24	40 ml 1 n HCl/HAz 40 ml 6.5% HBr/HAz 40 ml 3.75 n HCl/Dioxan	30	totale Abspaltung		1.1
			30	totale Abspaltung		0.9
			30	totale Abspaltung		15
Foc	0.17	35 ml 1 n HCl/HAz 35 ml 6.5% HBr/HAz 35 ml 3.75 n HCl/Dioxan 35 ml 2 n HCl/Dioxan	30	totale Abspaltung	Verharzung	1.3
			30	totale Abspaltung		1.1
			30	totale Abspaltung		19
			30	totale Abspaltung		15
Nps	0.19	3 Äq. 1 n HCl/HAz in 40 ml CHCl ₃ 1.1 – 1.2 Äq. 1 n HCl/CH ₃ OH in 30 ml CH ₃ OH	10	totale Abspaltung	Nps-Chlorid	0.4
			45	totale Abspaltung	Nps-methylester	1.5
Tri	0.20	40 ml 50%ige Trifluoressigsäure 40 ml 75%ige HAz	30	totale Abspaltung	Triphenylcarbinol	0.8
			120	unvollständig	Triphenylcarbinol	0.6
For	0.25	80 ml 7 n HCl/Dioxan 80 ml 4 n HCl/Dioxan 80 ml 10 n HCl/THF 80 ml 8 n HCl/THF	24 h	30–35% Absp.		9
			24 h	20–25% Absp.		7
			24 h	totale Abspaltung		52
			24 h	90% Abspaltung		46

Peptidknüpfungsschritt

Dieser ist der wichtigste Teilschritt der Festphasensynthese. Die Hauptforderung hier ist die nach einem möglichst quantitativen Umsatz, wobei im Idealfall solche Umsatzgrade angestrebt werden, daß nicht umgesetzte freie Aminogruppen mit Hilfe der verfügbaren analytischen Nachweismethoden nicht mehr erfaßt werden können.



Unvollständige Umsätze liefern Kettenabbrüche und führen zur Bildung sogenannter Rumpfssequenzen. Diese verunreinigen das Endprodukt und erschweren dessen Reinigung. Die Weiterverlängerung solcher Rumpfssequenzen in einem späteren Stadium der Synthese, die Sequenzlücken (Fehlsequenzen) ergeben würde, ist bis jetzt nicht beobachtet worden. In der Praxis hält man solche Kettenabbrüche auf ein Minimum durch Anwendung eines 3- bis 5-fachen Überschusses an Kupplungsreagens und Kupplungskomponente, wobei in der Regel Umsätze von über 95% erreicht werden. Dennoch darf man sich nicht darauf verlassen, daß unter diesen Bedingungen generell hochprozentige Umsätze erzielt werden. Es hängt sehr von der Art der Aminosäure ab (z. B. sterische Hinderungen am Valin, sterische Hinderungen seitenkettengeschützter Aminosäuren) und dem Ort, an dem die Kupplung sich vollzieht (z. B. Nähe der Matrix, Nachbarschaft anderer Aminosäuren), welche Ausbeuten im konkreten Fall erhalten werden. Es ist daher sinnvoll, zumindest bei der erstmaligen Ausarbeitung einer Synthese nach dem MERRIFIELD-Prinzip jeden einzelnen Kupplungsschritt einer gründlichen analytischen Kontrolle zu unterziehen. Hierfür steht heute eine ganze Reihe von Verfahren zur Verfügung, die vorwiegend auf der Erfassung freier Rest-NH₂-Gruppen basieren und von denen als wichtigste die Methoden von ESKO [19] und DORMAN [20] zu nennen sind. Außerdem behält weiterhin die chromatographische Kontrolle nach Abspaltung aliquoter Teile der wachsenden Peptidkette von der Matrix ihre Bedeutung. Tabelle IV zeigt einen von uns durchgeführten Vergleich verschiedener qualitativer und quantitativer Methoden zur Bestimmung von Rest-Aminogruppen bei der MERRIFIELD-Synthese [21]. Bei diesen Versuchen wurde harzgebundenes Phe stufenweise mit Boc-Gly bis zur maximal erreichbaren Ausbeute gekuppelt und jede Umsatzstufe mit den angeführten analytischen Methoden bestimmt.

Man sieht, daß die Methode von ESKO (2-Hydroxy-naphthaldehyd-1) relativ wenig empfindlich ist und bereits nach dem 4. Kupplungsschritt vollständige Umsätze vortäuscht. Zuverlässiger sind die Salzbildungsreaktionen mit Pyridin-hydrochlorid (Methode nach DORMAN) sowie Pyridin-hydrobromid. Nach unseren Ergebnissen hat sich vor allem die Variante mit Pyridin-hydrobromid bewährt [21], welche bei der potentiometrischen Halogenbestimmung frei von Störungen durch in der Matrix adsorptiv zurückgehaltene Chlorionen ist. Zum qualitativen Test haben wir Aryl-azo-salicylaldehyde und -hydroxy-naphthaldehyde entwickelt [22], welche mit freien Aminogruppen in der Matrix farbige Schiff'sche Basen bilden. Ein unvollständig verlaufender Kupplungsschritt der MERRIFIELD-Synthese führt bei diesem

Tabelle IV

Vergleich verschiedener Methoden zur Bestimmung des Umsatzgrades bei der MERRIFIELD-Synthese an Hand der Synthese von Boc-Gly-Phe (% Rest-NH₂-Gruppen)

Kupp- lungs- schritt	Molver- hältnis der Kupplungs- reagentien	Reak- tions- zeit Stunden	2-Hydroxynaphth- aldehyd-(1)		Salzbildungs- reaktionen		qualitative Tests		
			in Äthanol	in Äthanol/ CH ₂ Cl ₂	Pyr. HCl	Pyr. HBr	4-Nitro- benzol- (1-azo-5)- salicyl- aldehyd	Brom- kresol- purpur	dünnschicht- chromat. Nach- weisbarkeit von Phe neben Gly-Phe
1	1:1:1	4	16.4	20.0	24.2	20.8	++++	+++	++++
2	1:1:1	4	3.3	1.8	9.0	5.1	+++	++	+++
3	1:1:1	4	1.1	0.7	6.6	4.4	+++	++	+++
4	1:1:1	4	1.2	1.0	5.6	3.2	++	++	++
5	1:1:1	4			4.3	2.6	++	++	++
6	1:4:1	4			3.5	2.1	+	+	++
7	4:4:1	16			3.0	2.0	+	(+)	++
8	4:1:1	20			2.8	2.0	(+)	(+)	++
Standardabweichung			1.2	1.2	0.3	0.3			

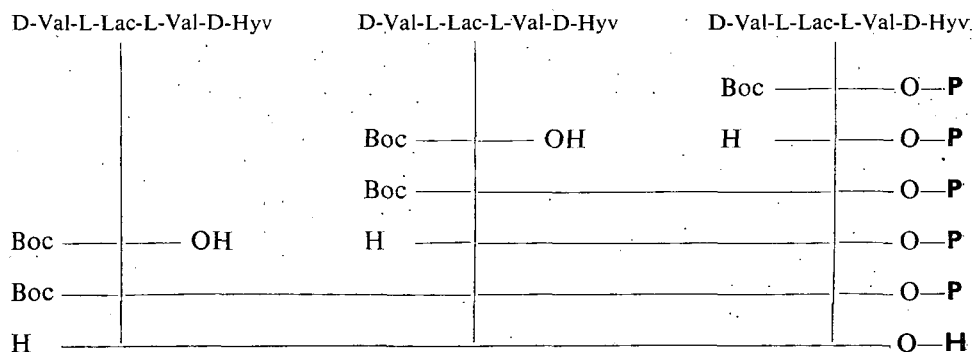
Reagens also zur Anfärbung der Matrix, während bei Umsätzen über 98% der Farbstoff völlig ausgewaschen wird und die Matrix farblos bleibt. Man erkennt aus der Tabelle, daß die höchsten Empfindlichkeiten bei den Salzbildungsreaktionen liegen, was verständlich ist, da ein Proton auch sterisch verborgene Aminogruppen leicht erreichen kann. Die Nachweisbarkeitsgrenzen für freie Aminogruppen reichten bei diesen Methoden bis ca. 1%. Außerdem zeigen diese Versuche, daß die Maximalausbeuten für die Gly-Phe-Bindung in Nachbarschaft zur Matrix nicht über 98% liegen können.

Zeigt eine dieser analytischen Methoden unbefriedigende Umsatzgrade von z. B. unter 90% an, so kann der Kupplungsschritt wiederholt werden (Nachkupplung) oder die Restaminogruppen werden mit Hilfe sogenannter NH₂-Blocker einer weiteren Reaktion entzogen. Als NH₂-Blocker wird heute bevorzugt Acetimidazolid [23] angewendet. Nach unseren Erfahrungen hat es sich aber gezeigt, daß dort, wo eine wiederholte Nachkupplung den Acylierungsgrad der Restaminogruppen nicht mehr steigert, auch Acetimidazolid keine nennenswerten Fortschritte mehr bringt [24].

Als Hauptreagens für die Kupplung wird DCCI verwendet, daneben gelangen die Methoden der aktiven Ester (z. B. Nitrophenylester, NHI-Ester) zur Anwendung. Die Methode der aktiven Ester hat vor allem für die Synthese von Glutamin- und Asparagin-Peptiden Bedeutung, welche mit DCCI Wasser zum Nitril abgespalten würden [25], sowie dort, wo man bestrebt ist, die Peptidsynthese mit minimalem Seitenkettenschutz, z. B. ungeschützten OH- oder Carboxylgruppen durchzuführen. Die aktiven Ester besitzen den Nachteil, daß sie gegenüber der DCCI-Methode niedrigere Umsatzgeschwindigkeiten und Kupplungsgrade liefern. Ihr Vorteil ist, daß überschüssige Kupplungskomponente bequem zurückgewonnen werden kann [7, 26]. Hier ist zusätzlich auch die analytische Kontrolle des Umsatzschrittes durch quantitative Bestimmung des freigesetzten Phenols möglich.

Nach diesem Prinzip sind grundsätzlich auch Fragmentkondensationen zwischen kurzkettigen Boc-Peptiden und harzgebundener Aminosäure oder harzgebundenem Peptid möglich [27, 28]. Solche haben besondere Bedeutung für den gezielten Aufbau von Sequenzoligomeren, wie z. B. Perlon- oder Nylon-Oligomeren, und für die Synthese von Naturstoffen, z. B. Depsipeptiden, mit regular alternierenden Sequenzen. Schema 3 zeigt die von uns durchgeführte Festphasensynthese der linearen Vorstufe des Depsipeptides Valinomycin durch 2-malige Fragmentkondensation an der festen Matrix [22]. Auf diese Weise kann man auch die Knüpfung kritischer Stellen am Harz vermeiden und in Form einer konventionellen Synthese vorwegnehmen.

Schema 3



L-Lac = L-Milchsäure

D-Hyv = D- α -Hydroxyisovaleriansäure

Da beim Kupplungsschritt niemals ein 100%iger Umsatz erreicht wird, sollte die maximal angestrebte Peptidkettenlänge im allgemeinen nicht über 15 Aminosäuren liegen, um den Reinigungsaufwand in vertretbaren Grenzen zu halten. Zum Aufbau höherer Peptide ist eine Strategie zweckmäßig, bei welcher nach MERRIFIELD synthetisierte, geschützte Fragmente konventionell zum Gesamtpeptid vereinigt werden.

Abspaltung der Peptidkette vom Träger

Im Normalfall wird die Peptidkette vom Träger durch Acidolyse mit 20%igem Bromwasserstoff/Eisessig oder besser Bromwasserstoff/Trifluoressigsäure abgelöst. Unter Umständen wird als Reagens auch Trifluoressigsäure in Methylenchlorid angewendet [29], da hier keine Acylierung von Hydroxyaminosäuren stattfinden kann [6]. Unter diesen Bedingungen fallen auch die meisten der gängigen Seitenskettenschutzgruppen von der Peptidkette ab (Cbo-, Boc-Gruppen, *tert.*-Butylester und -äther, Benzylester und -äther).

Erhalten bleiben Nitro- und Tosylgruppen am Arginin, Benzyl am Cystein und Histidin. Letztere erfordern eine Nachbehandlung mit Natrium in flüssigem Ammoniak. Die Spaltung mit wasserfreiem HF in Gegenwart von Anisol nach

Andere Verankerungsmöglichkeiten der Peptidkette am Träger

Andere Möglichkeiten zur Festphasensynthese von seitenkettengeschützten Fragmenten ergeben sich durch Wechsel der Ankergruppe am Harz. Schema 4 zeigt eine Auswahl der wichtigsten heute bekannten Varianten:

1. Durch Zwischenschalten einer längeren Hydroxy-alkylamino-Gruppierung zwischen Matrix und aufzubauendem Peptid erreicht man zwar noch keine Änderung der Abspaltungsbedingungen — die Anesterung der C-terminalen Aminosäure wird mit Carbonyldimidazol oder Dimethylformamid-dineopentylazetal vorgenommen, die Abspaltung erfolgt methanolisch oder hydrazinolytisch — jedoch wird durch die größere Entfernung von der Matrix deren sterischer Hinderungseffekt eliminiert [31].

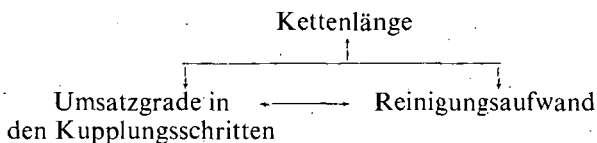
2. Wird als Zwischenglied ein α,ω -Hydroxy-mercaptan eingeschaltet, so ergeben sich bereits zwei neue Möglichkeiten. Einmal erfolgt die Verankerung wieder in größerer Entfernung von der Matrix, zum zweiten besteht die Möglichkeit, nach Oxidation der primär gebildeten Thioäthergruppe zum Sulfon die Peptidkette durch β -Eliminierung von der Matrix zu entfernen [32].

3. Nach einem Vorschlag von WEYGAND [33] wird Polystyrol-Grundharz mit α -Halogen-carbonsäurechloriden zu einem polymeren Halogenacetophenon umgesetzt und die C-terminale Aminosäure mit *tert.* Base bei 20° am reaktiven Halogen zur Umsetzung gebracht. Es entsteht eine Phenacyl-esterbindung, welche leicht mit Thiophenolat wieder gelöst werden kann.

4. und 5. liefern extrem säurelabile Ankergruppen: Bei 4. wird nach Friedel-Crafts-Acylierung des Grundharzes mit Lithiumaluminiumhydrid zum polymeren Benzhydrylester reduziert [34]. Die Anesterung der C-terminalen Aminosäure erfolgt mit Carbonylimidazol. Bei 5. wird nach einem Vorschlag von MERRIFIELD ein polymeres *tert.*-Alkyl-oxycarbonylhydrazid aufgebaut [35]. Die Verankerung der C-terminalen Aminosäure geschieht an der Hydrazidgruppe mittels DCCI, die Abspaltung der fertigen Peptidkette durch Lösung der Urethanbindung als Hydrazid. In den beiden letzten Beispielen liegt die Säurelabilität der Ankergruppe bereits auf dem Niveau von *tert.*-Butylestern bzw. Boc-Gruppen. Dies erfordert, daß zum N-Schutz bei den einzelnen Kupplungsschritten noch stärker säurelabile Gruppen vom Typ der Bpoc-Gruppe eingesetzt werden, um eine hinreichend hohe Acidolyse-Selektivität zur Ankergruppe zu erhalten. Als Seitenkettenschutz können bei dieser Methodik Cbo-Gruppen, Benzylester und -äther, gegebenenfalls auch *tert.*-Butyläther einbezogen werden. Ferner steht hier das Arsenal der alkalisch spaltbaren Reste zur Verfügung.

Reinigung

Aufwand und Erfolg der Reinigung des vom Harz abgespaltenen Peptides hängt unmittelbar von der exakten Durchführung, d.h. analytischer Kontrolle und gegebenenfalls Nachkupplung, eines jeden Syntheseschrittes ab.



Die Ausbeuten in den Kupplungsschritten, die erreichbare Kettenlänge und der Aufwand bei der Endreinigung sind somit 3 wechselseitig voneinander abhängige Größen. Je sorgfältiger jeder Kupplungsschritt durchgeführt wird, umso größere Kettenlängen können mit einem bestimmten Reinigungsaufwand erreicht werden. Kupplungsumsätze schon von 90% in jedem Schritt würden für ein Dekapeptid z. B. die theoretisch erreichbare Gesamtausbeute auf 35% senken und die erreichbare Kettenlänge auf diese Größenordnung beschränken, wenn man die Arbeit bei der Endreinigung in den üblichen Grenzen halten will.

Umgekehrt erfordern hohe Kettenlängen über 20 Aminosäuren hinaus auch bei sorgfältigster Durchführung der Syntheseschritte außergewöhnlich umfangreiche, kombinierte Reinigungsverfahren. Für die Endreinigung stehen zahlreiche Methoden (Molsiebe, wie z. B. Dextran-Gele, Ionenaustausch- und Verteilungschromatographie, Adsorptionschromatographie, Gegenstromverteilung) zur Verfügung. Es soll hierauf nicht näher eingegangen werden.

Schlußbetrachtung

Die Bedeutung des Verfahrens liegt darin, daß es automatisierbar ist und schnelle Synthesen erlaubt, wenn alle geschützten Aminosäuren und reinen Solventien in ausreichender Menge vorrätig sind. Entsprechende Peptidsynthesemaschinen [2, 36] sind heute auf dem Weltmarkt erhältlich. Mit Hilfe einer solchen Maschine konnte MERRIFIELD Ribonuclease A mit 124 Aminosäuren in 3 Wochen synthetisieren [37]. Hier waren aber extrem zeit- und materialaufwendige Reinigungsoperationen erforderlich. Dennoch betrug nach der Reinigung die maximal nachweisbare biologische Aktivität nur 13%. Offenbar ist hier die Grenze der Leistungsfähigkeit der Methodik erreicht oder bereits überschritten worden.

Die Gefahr des Verfahrens liegt darin, daß es nicht mit der Methodik Vertraute zu der Annahme verführen kann, daß nunmehr jede beliebige Sequenz ohne detaillierte Absicherung der einzelnen Schritte maschinell synthetisierbar ist. Auf diese Weise gelangt man leicht zu komplexen Peptidgemischen, die aber die gewünschte Sequenz nur in minimalen Prozentsätzen zu enthalten brauchen.

Aus dem Gesagten geht hervor, daß jede Phase der MERRIFIELD-Synthese ihre besonderen Probleme hat. Deshalb sollte jedes für die MERRIFIELD-Technik konzipierte neue Synthesevorhaben zunächst erst einmal schrittweise unter den spezifischen Bedingungen dieser Methodik analytisch durchtestet und optimiert werden. Steht die detaillierte und optimale Ausführungsweise dann fest, kann für spätere Routinesynthesen dieses gleichen Peptides maschinell gearbeitet werden.

Mit diesen Einschränkungen ist insgesamt aber eine durchaus positive Bilanz zu ziehen. Die größten Fortschritte auf diesem Gebiet werden wohl in Zukunft in der Kombination konventioneller Methoden mit der MERRIFIELD-Technik liegen, d. h. in der Entwicklung von Strategien, bei denen durch Festphasentechnik routinemäßig synthetisierte kleinere, geschützte Fragmente nach konventionellen Methoden vereinigt werden. Die MERRIFIELD-Synthese ist so nicht als Alternative zu den konventionellen Verfahren, sondern als Ergänzung zu diesen anzusehen.

Literatur

- [1] Merrifield, R. B.: *Advances in Enzymology* **32**, 221 (1969), s. dort auch frühere Arbeiten.
[2] Stewart, J. M., J. D. Young: „Solid phase peptide synthesis“, W. H. Freeman u. Co., San Francisco 1969.
[3] Losse, G., K. Neubert: *Z. Chem.* **10**, 48 (1970).
[4] Pepper, K. W., H. M. Paisley, M. A. Young: *J. Chem. Soc.* **1953**, 4097.
[5] Merrifield, R. B.: *J. Amer. Chem. Soc.* **85**, 2149 (1963).
[6] Merrifield, R. B.: *Biochemistry (Washington)* **3**, 1385 (1964).
[7] Bodanszky, M., J. T. Sheehan: *Chem. and Ind.* **1966**, 1597.
[8] Losse, G., K. Neubert: *Z. Chem.* **8**, 387 (1968).
[9] Tilak, M. A.: *Tetrahedron Letters* **1968**, 6323.
[10] Beyerman, H. C., C. A. M. Boers-Boonekamp, H. Maassen van den Brink-Zimmermanova: *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **87**, 257 (1968).
[11] Rudinger, J.: *Proc. of the 8. European Peptide Symposium, Noordwijk 1966, North Holland Publ. Comp. Amsterdam 1967*, S. 90.
[12] Merrifield, R. B.: *Endeavour* **24**, 3 (1965).
[13] Losse, G., K. Neubert: *Tetrahedron Letters* **1970**, 1267.
[14] Losse, G., Ch. Madlung, P. Lorenz: *Chem. Ber.* **101**, 1257 (1968).
[15] Schröder, E., K. Lübke: „The Peptides“, Academic Press, New York, London 1966.
[16] Losse, G., K. Neubert: *Z. Chem.* **8**, 228 (1968).
[17] Losse, G., D. Zeidler, Th. Grieshaber: *Ann.* **715**, 196 (1968).
[18] Sieber, P., B. Iselin: *Helv. Chim. Acta* **51**, 622 (1968).
[19] Esko, K., S. Karlsson, J. Porath: *Acta Chem. Scand.* **22**, 3342 (1968).
[20] Dorman, L. C.: *Tetrahedron Letters* **1968**, 2319.
[21] Losse, G., R. Ulbrich: *Z. Chem.* **11**, 1971 (im Druck).
[22] Losse, G., H. Klengel: *Tetrahedron* **27**, 1423 (1971).
[23] Markley, L. D., L. C. Dorman: *Tetrahedron Letters* **1970**, 1787.
[24] Neubert, K., L. Balásperi, G. Losse: *Monatshefte im Druck*.
[25] Ressler, C., H. Ratzkin: *J. Org. Chem.* **26**, 3356 (1961).
[26] Hörnle, S.: *Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem.* **348**, 1355 (1967).
[27] Weygand, F., R. Obermeier: *Z. Naturforschung* **23b**, 1390 (1968).
[28] Omenn, G. S., C. B. Anfinsen: *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 6571 (1968).
[29] Merrifield, R. B.: *Recent Progr. Hormone Res.* **23**, 451 (1967).
[30] Sakakibara, S., S. Kishida, Y. Kikuchi, R. Sakai, K. Kakiuchi: *Bull. Chem. Soc. Jap.* **41**, 1273 (1968).
[31] Tilak, M. A., C. S. Hollinden: *Tetrahedron Letters* **1968**, 1297.
[32] Tesser, G. J., B. W. J. Ellenbroek: *Proc. of the 8. European Peptid Symposium Noordwijk 1966, North Holland Publ. Comp. Amsterdam 1967*, S. 144.
[33] Weygand, F.: *Proc. of the 9. European Peptide Symposium, Orsay 1968, North Holland Publ. Comp. Amsterdam 1968*, S. 183.
[34] Southard, G. L., G. S. Brooke, J. M. Pettee: *Tetrahedron Letters* **1969**, 3505.
[35] Wang, Su-sun, R. B. Merrifield: *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 6488 (1969).
[36] Merrifield, R. B., J. M. Stewart: *Nature (London)* **267**, 522 (1965); *Chem. Eng. News* **43**, 40 (1965).
[37] Gutte, B., R. B. Merrifield: *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 501 (1969).

ПРОБЛЕМЫ И ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ СИНТЕЗА ПЕПТИДОВ
В ТВЁРДОЙ ФАЗЕ

Г. Лоссе

В связи с проблемой и направлениями развития синтеза пептидов автор описывает основные методы и принципы, носители и их функциональные группы, разные комбинации защищающих групп, отщепление пептидов с носителя а также значение т. н. блоккеров и аналитического контроля колуляции. Автор даёт обзор своих и литературных результатов в этой области.

STERIODS. XVIII*

Effect of Ultraviolet Radiation on Aqueous Solution of Sodium 17 α -Hydroxy-11-desoxycorticosterone-21-sulfate

By M. MARIAN, B. MATKOVICS and J. BARISKA

Biochemical and Genetical Groups, Attila József University, Szeged, Hungary

(Received December 27, 1971)

Sodium 17 α -hydroxy-11-desoxycorticosterone-21-sulfate was irradiated with ultraviolet light in aqueous medium. During the reaction the 21-sulfate ester is hydrolyzed. The main products of the irradiation are androst-4-en-3,17-dione and the hydrolysis product Reichstein S.

A number of studies have dealt with the transformations of steroids, both in the solid state and in solution, as a result of irradiation with γ , β and X-rays [1—3]. The effect of the radiation is strongly dependent on the nature of the solvent.

The reactions in aqueous media in the presence of O₂ differ considerably from those under anaerobic conditions. In general, reduction processes occur in anaerobic aqueous solution (dehydroxylation, hydrogenation of double bonds), while in the presence of O₂ the main reaction path involves oxidation and hydroxylation, and the formation of the keto group and unstable peroxides. The breakdown of the steroid skeleton may result, as also the incorporation of active groups from the solvent (*e.g.* acetylation in a glacial acetic acid medium).

The compound used in the present experiments was an ester of a corticosteroid sulfate, which was well soluble in water. This afforded the possibility of an extensive study of the reaction induced by ultraviolet radiation, as well as comparison with the nonconjugated steroid reaction. The effects of ultraviolet light (UV light) on aqueous solutions of steroids had previously not been investigated in any great detail, such work having been concentrated mainly on the aromatic compounds [4].

Experimental

Sodium 17 α -hydroxy-11-desoxycorticosterone-21-sulfate (Reichstein S-21-sulfate) was prepared by a modification [6] of the procedure described by KORNEL *et al.* [5] for 17-hydroxycorticosterone.

The effects of UV light were studied in solutions of various pH containing certain additives. Each solution contained 10⁻² M sodium Reichstein S-21-sulfate in distilled water, the other characteristics being as follows (see: Table 1):

A: pH = 3.8; B: pH = 7.0; C: 10⁻² M FeCl₃, pH = 2.0;

D: 2 \times 10⁻³ M H₂O₂, pH = 7.0.

* Part XVII.: B. Matkovics, Z. Rakonczay and K. Kovács: Biochemistry (in press)

Irradiation was carried out from a distance of 10 cm with a quartz lamp Type AKO2 (Budapest, Hungary). The surface of the solution was in free contact with the air. The temperature of the solution during the irradiation was 40°C, and the duration of the irradiation was 1—72 hours.

At the end of the reaction the free steroids were extracted with methylene chloride (3 times with an equal volume), the extracts were dried over Na_2SO_4 , and the solvent was evaporated.

The method of KORNEL [7] was applied for the extraction of the steroid sulfate and for the hydrolysis of the sulfate group.

A 10^{-2} M solution of Reichstein S in water was prepared: dissolution was induced with a little propylene glycol; the pH of the final solution was adjusted to 7.0. After irradiation the product was extracted 3 times with an equal volume of methylene chloride.

The products were separated by thin-layer chromatography on Silicagel HF₂₅₄, with chloroform-ethanol (9:1), methylene chloride-acetone (8:2), benzene-ethanol (95:5) as solvents. For qualitative separation and identification a 250 m μ layer-thickness was used, whereas for preparative separation the thickness of the absorbents was 1 mm. Elution from the layer was achieved with methanol or a methanol-methylene chloride (1:1) mixture.

Development: sprайд with 25% H_2SO_4 solution, dried at 100°C; UV fluorescence; tetrazolium chloride reaction; alkaline fluorescent reagent [8].

The compounds were identified on the basis of their infrared spectra [9] and melting points [10].

Quantitative determinations were carried out after methanol elution, by measurement of the absorption at 240 m μ and comparison with a standard curve.

Results

The following free steroids were found in the solutions of sodium Reichstein S-21-sulfate after irradiation with ultraviolet light. Two main products are formed: androst-4-en-3,17-dione (androstendione, AD) and 17 α -hydroxy-11-desoxycorticosterone (Reichstein S). A further characteristic product consisted of two substances (one of them marked by X in the Table) with almost the same chromatographic properties as those of cortisol; the structures have not been specifically determined till now, but the infrared spectra (almost identical) indicate the presence of the unchanged 4-en-3-keto group, while a carboxyl group has probably been formed, too (most likely in position 20).

The "other" compounds include chromatographically less well-defined substances, formed in amounts of about 1—5%. During the irradiation of the solution the extinction at 240 m μ showed a slow, but constant decrease. This change could not be caused by the main products; it was due to the hydrogenation of the olefinic bond in position 4, resulting in the conjugation and reduction of the characteristic absorption at 240 m μ . The extinction was reduced by about 1—5%, in agreement with the above.

When the steroid-sulfate remaining in the solution after the methylene chloride extraction is extracted and then hydrolyzed, only Reichstein S is obtained, showing that no product containing the sulfate ester group is formed.

Among the products of the irradiation of nonconjugated Reichstein S, only androstendione is found in significant amounts; the other products are not characteristic, and are difficult to separate by chromatography.

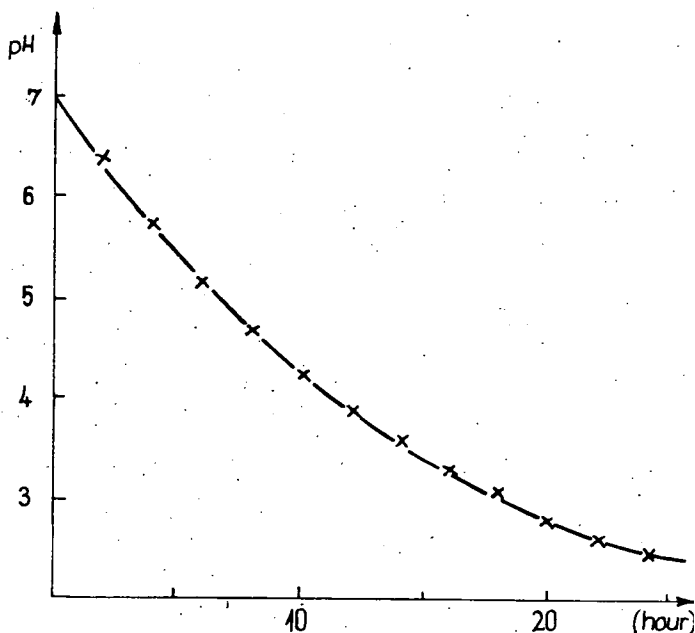


Fig. 1

The results given in Table I refer to a 24 hours irradiation. The amounts of the products increase proportionally to the time of the treatment. (The relative ratios gradually shift towards the increase of the amount of androstendione.)

Table I

Mixture Product %	Na Reichstein S-21- sulfate				Reichstein S compound
	A	B	C	D	E
AD -	19	14	11	10	1
Reichstein S	12	9	7	8	—
X	5	4	3	1	—
Other	5	3	2	15	1
Total	41	30	23	34	2

It can be seen that the reaction proceeds to the greatest extent in the acidic aqueous medium.

The change in pH during the reaction was measured (Fig. 1), a constant shift to lower pH values being apparent (similarly in solutions of different composition), in agreement with the hydrolysis of the sulfate ester.

Control experiments (40°C, light-free) showed that no changes took place in the above systems.

Discussion

Work similar to the above has been performed by ALLINSON *et al.* [2]. In their experiments aqueous solutions of cortisone and desoxycorticosterone were irradiated with X-rays. The transformations found in the presence of air were: decomposition of the 4-ene-3-keto system, formation of a very small amount of the 17-keto group by side-chain splitting, and the formation of a product which was presumed to be of a hydroperoxide type.

Our experiments indicate that a considerable proportion of the corticosteroid-21-sulfate is converted by side-chain splitting to androstenedione. The decomposition of the 4-ene-3-keto system (by hydrogenation) occurs only to a small extent. The presence of the original steroid in considerable amount as a result of simple hydrolysis makes it probable that the process is primarily hydrolysis, this being followed by the oxidative decomposition of the side-chain. The formation of the sulfate ester means that the steroid is soluble and its reactivity is thereby considerably increased.

This hydrolytic process is of interest, because in aqueous medium no hydrolysis of steroid sulfates is found, even if the medium is acidic or heated to 100°C. The hydrolysis is therefore carried out in an organic medium. At the same time, however, a trace of water is always necessary in the case of solvolysis in the organic phase. The rate of the process is controlled by the number of available lone electrons on the ethers [11–13].

It is to be expected that the steroid will be attacked by the radicals formed on the action of the ultraviolet light during the hydrolysis process.

It can be established from our results, as well as from the literature that certain preferred positions are attacked in the reactions due to the irradiation. The main target of attack in the system studied was the side-chain of the steroid.

References

- [1] Swallow, A. J.: *Radiation Chemistry of Organic Compounds* (Pergamon Press, Oxford, New York, 1960).
- [2] Allinson, R., B. Coleby, J. Weiss: *Nature* **175**, 720 (1955).
- [3] Wheeler, O. H., R. Montalvo: *Internat. J. of Applied Radiation and Isotopes* **18**, 127 (1967).
- [4] Williams, G. H.: *Homolytic Aromatic Substitution*. (Pergamon Press, Oxford, New York, 1960).
- [5] Kornel, L., J. W. Kleber, J. W. Conine: *Steroids* **4**, 67 (1964).
- [6] Marián, M., B. Matkovics, Sz. I. Varga: *Acta Phys. et Chem. Szeged* **17**, 86 (1971).
- [7] Kornel, L.: *Biochemistry* **4**, 444 (1965).
- [8] Stahl, E.: *Dünnschicht-Chromatographie*, Springer-Verlag, Berlin, 1962.
- [9] Neudert, W., H. Röpke: *Atlas of Steroid Spectra*, Springer-Verlag, Berlin, 1965.

- [10] *Elsevier's Encyclopedia of Organic Chemistry*: Series III. Vol. 14., Springer-Verlag, Berlin, 1959.
- [11] *Bitman, J., S. L. Cohem*: J. Biol. Chem. **179**, 455 (1949).
- [12] *Burstein, S., S. Lieberman*: J. Amer. Chem. Soc. **80**, 5235 (1958).
- [13] *McKenna, J., J. K. Norymbersky*: J. Chem. Soc. **1957**, 3889.

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА ВОДНЫЙ
РАСТВОР НАТРИЕВОЙ СОЛИ 17-ГИДРОКСИ-ДЕЗОКСИКОРТИКОСТЕРОН-
21-СУЛФАТА

М. Мариан, М. Маткович и Й. Бариска

17 α -гидрокси-11-дезоксикортикостерон-21-сульфат-соль (Рейштейн-S-сульфат-Na-соль) в водной среде подвергалась ультрафиолетовому облучению. Во время облучения сульфат эфир гидролизуется. Вторым главным продуктом облучения является андрост-4-ен-3,17-дион и небольшое количество другого неидентифицированного вещества.



INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF DIOLS AND CYCLIC ETHERS. XXX*

Preparation of Methyl Ethyl Ketone and Butyraldehyde from Butanediol-1,3 in Gas Phase

By

M. BARTÓK and B. PRÁGAI

Institute of Organic Chemistry, Attila-József University, Szeged

(Received June 10, 1971)

The dehydration of butanediol-1,3 was investigated in continuous system in the presence of copper catalysts applied onto aluminium oxide and silica carriers in gas phase, between 150 and 350°C. Similarly to the Cu—Al catalysts the main directions of the reaction are the formation of methyl ethyl ketone and butyraldehyde. The optimum parameters of the preparation of both oxo compounds were also studied. Maximum yield (73% of methyl ethyl ketone and 24% of butyraldehyde) can be achieved on Cu—SiO₂ catalyst at 250°C. The cycle time and durability of the catalyst in the process investigated can be considered as satisfactory.

Two papers [1, 2] on our investigations in connection with the dehydration of butanediol-1,3 were published up today. As a result of these investigations, it could be proved that the transformation of butanediol-1,3 into butyraldehyde takes place most easily in the presence of Cu—Al catalyst. One of the purposes of the authors was to prepare a catalyst suitable for selective dehydration of butanediol-1,3 affording the possibility of economic preparation of methyl ethyl ketone. Seven different catalysts were tested, however, beside methyl ethyl ketone, also butyraldehyde was obtained in each case.

Since the catalyst containing copper proved to be the best in the course of the investigations, it was our aim to study the effect of copper catalysts applied onto different carriers. The question to be solved was not only whether the catalytic effect is to be attributed to the Raney skeleton or the copper itself, but our purpose was to prepare active catalysts the cycle time and durability of which is suitable for the preparation of methyl ethyl ketone. Namely, the regeneration of catalysts of Raney type is known to be uneconomical, whereas copper catalysts on the suitable carrier can easily be regenerated by means of air oxidation and subsequent reduction by hydrogen in the catalyst space itself.

In the course of the experimental work the transformation of butanediol-1,3 on Cu—Al₂O₃ and Cu—SiO₂ catalysts (the latter prepared in two different ways)

* Part XXIX.: Acta Phys. et Chem. Szeged 14, 47 (1968).

was investigated as a function of space velocity and temperature. The results of the experimental data are given in Figures 1 and 2.

Our experiments proved that, first of all, it is the form of the copper rather than the Raney skeleton which is responsible for the dehydration of butanediol-1,3 to oxo compounds. It can be seen from the two Figures that in the case of silica carrier the yield of the oxo compounds is higher than on Al_2O_3 carrier. This can be explained by the circumstance that the dehydration of butanediol-1,3 is catalyzed also by the Al_2O_3 itself. This is, however, not a one-way process, the secondary

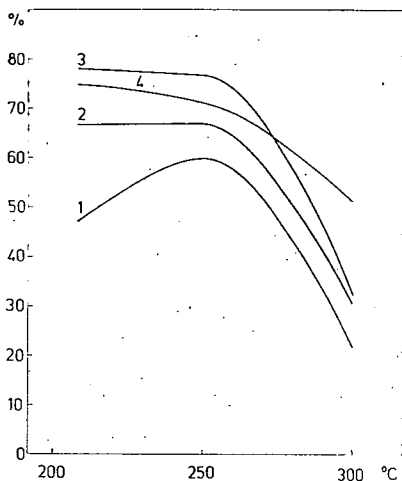


Fig. 1. Dependence of the conversion of butanediol-1,3 into methyl ethyl ketone and butyraldehyde in the presence of $\text{Cu}-\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst as a function of temperature and feeding. 1. 4 ml/hour; 2. 6 ml/hour; 3. 12 ml/hour; 4. 22 ml/hour.

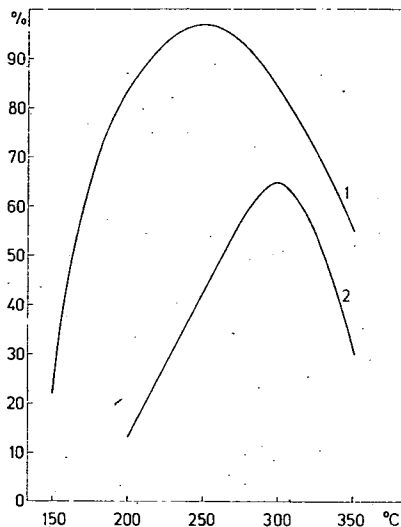


Fig. 2. Dependence of the conversion of butanediol-1,3 into methyl ethyl ketone and butyraldehyde as a function of temperature, on different $\text{Cu}-\text{SiO}_2$ catalysts. 1. catalyst prepared from copper(II) nitrate; 2. catalyst prepared from basic copper carbonate. Rate of feeding: 4 ml/hour.

transformation of the main product being catalysed at the same time. The experimental data also show that the activity of the catalyst prepared from copper(II)nitrate is significantly higher than the activity of that prepared from basic copper carbonate. The degree of formation of the oxo compounds changes with the temperature according to a maximum curve. This fact shows not only that the main products may decompose at higher temperature but, chiefly, that the fragmentation rate of butanediol-1,3 also increases with increasing temperature.

Butanediol-1,3, also in the form of an aqueous mixture, proved to be a suitable starting material for the production of methyl ethyl ketone. This is important because in this way the raw, dilute butanediol-1,3 solution, prepared from propylene by Prins reaction, can also be used for the preparation of methyl ethyl ketone and butyraldehyde.

As the preparation of copper catalysts of long lifetime, which can also be well regenerated, was the aim of our research work, experiments were carried out to establish the cycle time and durability of the Cu—SiO₂ catalyst. The fatigue-tests of catalysts were made with 22 ml catalyst space. It can be stated from our experimental data that the activity of the catalyst decreases by one half after feeding in 500 ml of butanediol. The space velocity was 22 ml/hour. After the regeneration of the catalyst it could be proved that, under the circumstances given in the experimental part, the catalyst stands a great number of regenerations, and so its durability proved satisfactory.

Experimental

Butanediol-1,3

A product of technical grade (Chemische Werke Hüls) was used for the investigations.

Preparation of Cu—Al₂O₃ catalyst

RB-13 Al₂O₃ prepared by the Research Institute of Organic Chemical Industry (Szervesvegyipari Kutatóintézet), Budapest, was used as carrier. The aluminium oxide of 2—4 mm particle size was washed with 10% hydrochloric acid solution to remove the possibly present basic impurities, then it was dried at 250°C. For the preparation of the copper catalyst, the carrier was allowed to stand in 15% copper(II)nitrate solution for 24 hours. The impregnated catalyst was dried, reduced, and activated in hydrogen stream in a tube reactor at 250°C for 3 hours.

Preparation of Cu—SiO₂ catalysts

Commercial granulated silica gel carrier of 2—4 mm particle size was allowed to stand in 15% copper-(II)nitrate solution for 24 hours. After filling into the tube reactor the catalyst was dried, then activated in hydrogen stream at 250°C for 3 hours.

The other copper—silica gel catalyst was prepared similarly to the above, with the following modifications. 420 g of granulated silica gel of 2—4 mm particle size was brought together with a solution of 120 g of basic copper carbonate in 2 litres conc. ammonium hydroxide. It was dried on water bath and evaporated under stirring. The activation was carried out similarly to the above catalyst.

Dehydration of the butanediol-1,3 was studied on the apparatus described in [1]. The product obtained was subjected to distillation. Since it is very difficult to separate the methyl ethyl ketone from butyraldehyde by distillation, the composition of the oxo mixture was established by means of gas-liquid chromatography. The β , β' -oxydipropionitrile ether proved to be the best liquid phase for separation of the two isomeric oxo compounds. Using this liquid phase a column length of 1 m is sufficient.

The regeneration of the catalysts was performed in air stream at 350—400°C for 3—4 hours. The oxidation was followed by a reduction with hydrogen at 250—300°C.

References

- [1] Bartók, M., B. Kozma: Acta Phys. et Chem. Szeged **9**, 116 (1963).
- [2] Zalotai, L., M. Bartók: Acta Phys. et Chem. Szeged **14**, 47 (1968).

ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ДИОЛОВ И ОРГАНИЧЕСКИХ
ОКИСЕЙ ХХХ ПОЛУЧЕНИЕ МЕТИЛЭТИЛКЕТОНА И МАСЛЯНОВОГО
АЛЬДЕГИДА ИЗ БУТАНДИОЛА-1,3 В ПАРОВОЙ ФАЗЕ

М. Барток и Б. Прагаи

Нами была изучена дегидратация бутандиола-1,3 на медном катализаторе нанесенной на окись алюминия и кремния при температуре 150—350°C в паровой фазе на проточной лабораторной установке. Главным направлением превращения, как и в случае катализатора скелетной меди, является образование метилэтилкетона и масляного альдегида. Также были изучены оптимальные условия получения этих соединений. Максимальные выходы (73 % метилэтилкетона и 24% альдегида) были достигнуты на медном катализаторе нанесенной на окись кремния при температуре 250°C. Время цикла работы и срок службы катализатора являются удовлетворительными в изученном процессе.

CHEMICAL TRANSFORMATIONS OF DIOLS AND CYCLIC ETHERS, XXXIII*

Reactions of Diols with Acid Chlorides

By

F. NOTHEISZ, M. BARTÓK and V. REMPORT

Institute of Organic Chemistry, A. József University, Szeged

(Received February 12, 1972)

A study was made of the reactions of diols with acid chlorides. The effect of the distance between the hydroxy groups on the course of the reaction was examined. The course of the first step of the process, the formation of the diol monoester, was studied. It was found that there is no essential difference between the transformation of diols on the action of acetyl chloride, and that of the monoesters on the action of gaseous HCl. In the formation of the monoesters a complex equilibrium mixture is obtained, containing both diol and diacetate in addition to the monoacetate. With diols of asymmetric structure, both monoacetate isomers are formed. In the case of the chloroacetate formation reaction, the 1,3-diols exhibit the properties of vicinal diols, while in the acyl migration reactions of the monoacetates, both the 1,3- and 1,4-diols do so; the properties characteristic of disjoint diols appear only from the 1,4- and 1,5-diols on, respectively.

Introduction

Our earlier publications [1, 2] described studies connected with the reactions of acetyl chloride with butan-1,3-diol and several di-primary 1,3-diols. The aim of the present work was to generalize the reaction to 1,n-diols ($n=2, 3, 4, 5$), and to establish the effect of the distance between the hydroxy groups on the course of the reaction. It was also desired to study the course of the first step of the process, the formation of the diol monoester.

Experimental results

A study was made of the reactions of various diprimary (Table I) and primary-secondary (Table II) diols with acetyl chloride. Of the primary-tertiary diols, the behaviour of 3-methylbutan-1,3-diol was examined (Table III). The reaction between butan-1,3-diol and benzoyl chloride was studied (Table IV), with the aim of establishing the general regularities. The kinetics of the transformation were investigated in the case of the action of acetyl chloride on butan-1,3-diol (Table V). A study was also made of the first step of the process, the formation of the diol monoester,

* Part XXXII: Acta Chim. Hung. (in press).

in order to obtain a deeper insight into the reaction (Table VI). With the same purpose, the transformations of various diol monoesters on the action of gaseous HCl were investigated in detail (Table VII). An examination was also made of the reactions between HCl and 1,3-diacetoxybutane in aqueous medium, and HCl and butan-1,3-diol in acetic acid medium, and of the possibilities of using these for preparative purposes (Table VIII).

Table I
Reaction of 1,n-diols with acetyl chloride

Diol	Temperature, °C		Chloroacetate yield at 100°C, % c)
	25	100	
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{HO} \quad \text{OH} \end{array}$	+ a)	+	34
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{OH} \quad \quad \text{OH} \end{array}$	+	+	33
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \\ \text{OH} \quad \quad \quad \text{OH} \end{array}$	- b)	+	43
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{OH} \quad \quad \quad \quad \text{OH} \end{array}$	-	+	52

Remarks:

a): reaction takes place

b): reaction does not take place

c): side-product mainly chlorohydrin

Discussion

It can be established from a study of Tables I and II that, under the conditions employed, the 1,2- and 1,3-diols behave similarly, and the fundamental difference is between the 1,3- and 1,4-diols. From every primary-secondary diol, two chloroacetate isomers are formed. The isomer ratio is substantially different only in the case of hexan-1,5-diol. This can be explained by the decomposition of the 1-acetoxy-5-chlorohexane. With 3-methylbutan-1,3-diol, practically only one chloroacetate isomer is formed (Table III); this is to be expected because of the possibility of an S_N1 reaction. Benzoyl chloride behaves similarly to acetyl chloride; with butan-1,3-diol it yields two chlorobenzoate isomers (Table IV).

On reaction of the monoesters with gaseous HCl, reactions similar to those with acid chlorides were observed. It follows from this that there is no essential difference between the two reactions; the main step of the process is the reaction of the ester and HCl. The situation is the same in the case when gaseous HCl is passed into an aqueous diacetate solution, or into a diol-acetic acid mixture. Thus, it is necessary to study the esterification to elucidate the mechanism of the reaction.

In the case of the asymmetric diols there is a possibility for the formation of two monoester isomers. It was earlier generally assumed that, as a result of the

Table II

Reaction of 2,n-diols with acetyl chloride

Diol	Temperature, °C		Chloroacetate yield, %	Isomer ratio, %	
	25	100		$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{OAc} \quad \text{Cl} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{Cl} \quad \quad \text{OAc} \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{HO} \quad \text{OH} \end{array}$	+	+	60* (at 25°C)	48*	52*
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{HO} \quad \quad \text{OH} \end{array}$	+	+	65 (at 25°C)	64	36
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \\ \text{OH} \quad \quad \quad \text{OH} \end{array}$	—	+	70	50	50
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{OH} \quad \quad \quad \quad \text{OH} \end{array}$	—	+	35	80	20

* together with chlorohydrin

higher rate of acylation of the primary hydroxyl group in the case of a primary-secondary diol, only the primary group is acylated [3, 4].

It can be established from our experimental results (Table VI) that on acetylation with acetic anhydride both monoacetate isomers of the diol are formed; in fact, a complex equilibrium mixture arises, which contains not only the monoacetates, but the diol and the diacetate too. The situation is similar in the case of acetyl chloride, with the difference that here there is also the possibility for the chloroacetate as well. The above features were not observed in the reaction with benzoyl chloride; even when the latter was in considerable excess, hardly any dibenzoate was formed. This corresponds to the observation that the benzoyl group has a much lower tendency to take part in acyl migration reactions than the acetyl group [5].

In the reactions of the monoacetates with gaseous HCl, equilibrium mixtures develop which have the same compositions as in the esterification reactions with

Table III
Reaction of 3-methylbutane-1,3-diol with acetyl chloride

Temperature, °C	Chloroacetate yield, %	Isomer ratio, %	
		$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{OAc} \quad \text{Cl} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{Cl} \quad \text{OAc} \end{array}$
25	40	5	95
100	2	0	100

Table IV
Reaction of butane-1,3-diol with benzoyl chloride

Temperature, °C	Chlorobenzoate yield, %	Isomer ratio, %	
		$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{OBz} \quad \text{Cl} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{Cl} \quad \text{OBz} \end{array}$
130	60	50	50

Table V
Effect of time in the reaction between butane-1,3-diol and acetyl chloride

Product	Product distribution (mole %) after							
	0 hours*	1 hour	2 hours	3 hours	4 hours	6 hours	24 hours	25 hours
mono- and diacetate	79	66	57	50	44	41	32	27
chloroacetates	20	33	42	49	54	54	55	59
chlorohydrins	1	1	1	1	2	5	13	14

* the point of time when the total acetyl chloride has been added dropwise to the diol

Table VI
Formation of diol monoesters

Diol (A)	Reagent (B)	Molar ratio (B/A)	Product distribution, mole %				Ratio (C/D)
			$\text{CH}_3-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-(\text{CH}_2)_n-\underset{\text{OAc}}{\text{CH}_2}$ (C)	$\text{CH}_3-\underset{\text{OAc}}{\text{CH}}-(\text{CH}_2)_n-\underset{\text{OH}}{\text{CH}_2}$ (D)	$\text{CH}_3-\underset{\text{OAc}}{\text{CH}}-(\text{CH}_2)_n-\underset{\text{OAc}}{\text{CH}_2}$	$\text{CH}_3-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-(\text{CH}_2)_n-\underset{\text{OH}}{\text{CH}_2}$	
$\text{CH}_3-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}_2}$	Ac_2O	1:1	14	5	40	41	2.8
$\text{CH}_3-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}_2}$	Ac_2O	1:1	23	12	35	32	1.9
			$\text{CH}_3-\underset{\text{OH (OBz)}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\underset{\text{OBz (OH)}}{\text{CH}_2}$		$\text{CH}_3-\underset{\text{OBz}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\underset{\text{OBz}}{\text{CH}_2}$	$\text{CH}_3-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}_2}$	
$\text{CH}_3-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}_2}$	BzCl	2:1	~100		trace	0	

Table VII
Reaction of diol monoesters with HCl

Monoester	Temp. °C	Soln. concn. vol. %	Reaction time, min.	Product distribution, mole %						Ratio (V/VI)
				I	II	III	IV	V	VI	
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{OH} \quad \quad \text{OAc} \\ (\text{OAc}) \quad (\text{OH}) \end{array}$	25	50	60	35	6	4	34.5	20.5		
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{OH} \quad \quad \text{OAc} \end{array}$	25	50	5	1	0	0	1	67	31	2.2
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{OH} \quad \quad \text{OAc} \end{array}$	25	2	5	1	0	0	1	66	32	2.1
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{OH} \quad \quad \text{OAc} \end{array}$	25	50	60	33	0	0	33	23	11	2.1
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{OH} \quad \quad \text{OAc} \end{array}$	70	50	60	37	3	7	37	11	5	2.2
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{OH} \quad \quad \quad \quad \text{OAc} \end{array}$	25	50	180	transformation to only a very small extent						
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{OH} \quad \quad \quad \quad \text{OAc} \end{array}$	70	50	180	18	0	0	18	55	9	6.1
				VII	VIII	IX	X	XI + XII		
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{OH} \quad \quad \text{OBz} \\ (\text{OBz}) \quad (\text{OH}) \end{array}$	25	50	60	0	33	33	0	33		

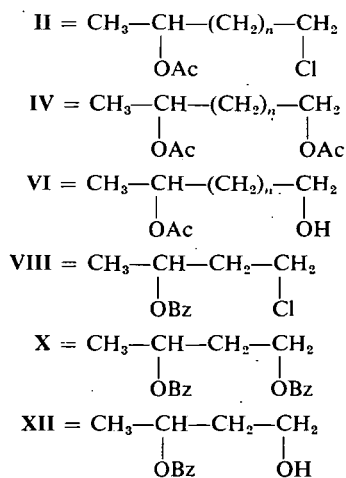
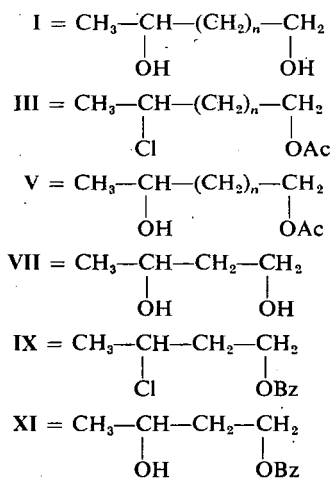


Table VIII

Formation of chloroacetates from butane-1,3-diol and its acetate on the action of HCl

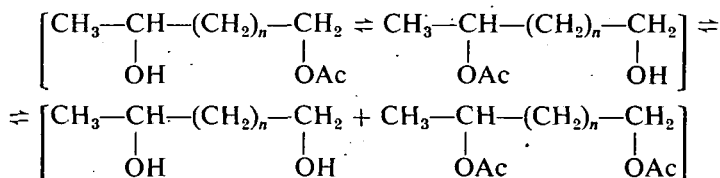
Starting substance	Temp. °C	Initial water content, vol. %	Time, hours	Product distribution, mole %				
				diacetate	monoac- etates	chlorohy- drins	$\text{CH}_3-\underset{\text{OAc}}{\text{CH}}-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}_2}-\text{CH}_2$	$\text{CH}_3-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-\underset{\text{OAc}}{\text{CH}_2}-\text{CH}_2$
$\text{CH}_3-\underset{\text{OAc}}{\text{CH}}-\underset{\text{OAc}}{\text{CH}_2}-\text{CH}_2$	25	0	1		hardly any transformation			
	25	1	1	82	8	0	6	4
	25	50	1	15	15	10	36	24
				starting mixture	chloro- acetate yield, %	isomer ratio, %		
						$\text{CH}_3-\underset{\text{OAc}}{\text{CH}}-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}_2}-\text{CH}_2$	$\text{CH}_3-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-\underset{\text{OAc}}{\text{CH}_2}-\text{CH}_2$	
$\text{CH}_3-\underset{\text{OAc}}{\text{CH}}-\underset{\text{OAc}}{\text{CH}_2}-\text{CH}_2$	25	1	14	aqueous diacetate	70	60	40	
$\text{CH}_3-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}_2}-\text{CH}_2$	25	0	24	diol-acetic acid in 1:1 molar ratio	75	60	40	

Table IX

Reaction of monoacetate mixtures with thionyl chloride

Monoacetate mixture	Chromatographic analysis		Isomer ratio, %	
	$\text{CH}_3-\underset{\text{OAc}}{\text{CH}}-(\text{CH}_2)_n-\underset{\text{OH}}{\text{CH}_2}$	$\text{CH}_3-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-(\text{CH}_2)_n-\underset{\text{OAc}}{\text{CH}_2}$	$\text{CH}_3-\underset{\text{OAc}}{\text{CH}}-(\text{CH}_2)_n-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}_2}$	$\text{CH}_3-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-(\text{CH}_2)_n-\underset{\text{OAc}}{\text{CH}_2}$
$\text{CH}_3-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\underset{\text{OAc}}{\text{CH}_2}-\text{CH}_2$ (OAc) (OH)	only one peak could be obtained		25	75
$\text{CH}_3-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\underset{\text{OAc}}{\text{CH}_2}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ (OAc) (OH)	30	70	30	70

the acid chlorides. In both cases the following equilibrium is established:



where $n=0, 1$ or 2 .

Because of the considerable differences in the reaction rates, the acyl migration reaction of the monoacetate may be treated as a pre-equilibrium involving its disproportionation to diol and diacetate, as opposed to the formation of chloroacetates.

The investigations on 1-acetoxypentan-4-ol showed that the rate of the acyl migration is not affected by dilution, and thus it can be regarded as an intramolecular reaction. In the case of 1-acetoxyhexan-5-ol it was found that the rate of the acyl migration is comparable with the rate of the intermolecular trans-esterification leading to disproportionation, and so it is not definitely an intramolecular reaction. In addition, the entire reaction here proceeds substantially more slowly than in the case of the monoacetate of the 1,4-diol.

In this reaction, therefore, a fundamental difference exists between the 1,4- and 1,5-diols. In the case of the chloroacetates, the same is found between the 1,3- and 1,4-diols. Thus, in the formation of the chloroacetates the 1,3-diols behave similarly to vicinal diols, while in the acyl migration both the 1,3- and the 1,4-diols do so; the properties characteristic of disjoint diols are found only from 1,4- and 1,5-diols on, respectively.

Experimental

Pentane-1,4-diol was prepared by the reduction of pentan-1-ol-4-one with 110 atm H_2 at 50°C in abs. ethanol in the presence of a Raney nickel catalyst; b.p.₄₀: $148-152^\circ\text{C}$; n_D^{26} : 1.4435.

Hexane-1,5-diol. Hexan-1-ol-5-one was prepared from acetoacetic ester with 1,3-dibromopropane [6], and this was then reduced as above; b.p.₅: $110-116^\circ\text{C}$; n_D^{25} : 1.4476.

3-Methylbutane-1,3-diol was prepared from 4,4-dimethyltetrahydro-2H-pyran [7]; b.p.₇: $90-96^\circ\text{C}$; n_D^{22} : 1.4391.

1-Acetoxypentan-3-ol could not be prepared by acetylation of butan-1-ol-3-one and subsequent reduction.

3-Acetoxypentan-1-ol could not be prepared. This agrees with other negative results [3].

1-Acetoxypentan-4-ol. Pentan-1-ol-4-one was reacted with acetic anhydride, and the product reduced as described above; n_D^{20} : 1.4348.

1-Acetoxylhexan-5-ol was prepared from hexan-1-ol-5-one by the method described above; n_D^{25} : 1.4417.

Préparation of monoester mixtures

a) Butane-1,3-diol was treated with acetic anhydride as in [1], and the monoacetate separated from the diacetate by preparative gas-chromatography. n_D^{25} : 1.4180.

b) 1-Acetoxypentan-4-ol was treated with HCl for 5 minutes at 25°C in a 50 vol. % chloroform solution. After the working-up of the product, an almost completely pure mixture of the pentane-1,4-diol monoacetates was obtained.

c) Butane-1,3-diol was treated with benzoyl chloride as in [8]. Scarcely any dibenzoate was formed, even when a twofold excess of the acid chloride was used. The vast majority of the product was probably 1-benzoxybutan-3-ol.

Reaction of diols with acid chlorides

The experiments were carried out by two different methods:

a) 5 g powdered anhydrous CaCl_2 is added to 0.25 mole diol. With stirring and cooling, 0.25 mole acetyl chloride is added dropwise at such a rate that the internal temperature remains at 9–10°C. The reaction mixture is stirred for 24 hours at 25°C, and then for 1 hour at 50°C. The product is poured onto ice, NaCl added, and extracted with ether. The ethereal phase is neutralized with NaHCO_3 solution, dried, the ether is evaporated, and the residue is fractionated. A detailed investigation showed that the reaction is practically completed during stirring for 4 hours at room temperature, and subsequently primarily the amount of chlorohydrin increases.

b) 2 g powdered anhydrous CaCl_2 is placed into a bomb tube and 0.1 mole diol is added. The bomb tube is cooled below -30°C and 0.1 mole acetyl chloride is added. After sealing-off, the tube is kept at -30°C for 2 hours, and then placed in ice-water. It is allowed to stand at room temperature for 2 hours, and finally kept at 100°C in a furnace for 5 hours. The working-up of the product is the same as in the process used above.

The course of the process was followed by method a), a sample being taken from the reaction mixture at a given point of time. In the case of benzoyl chloride method b) was used, with the variation that the temperature was increased to 130°C.

The mixtures of products were studied by identifying the individual components, which were separated by means of preparative gas-chromatography. In order to detect and determine the diols, in certain cases the reaction mixture was not poured into water and the crude product was analyzed.

Reactions with gaseous HCl

Chloroform solutions of the monoacetates and the monobenzoate were prepared, with the concentrations given in Table VII. 2 g powdered anhydrous CaCl_2 was added for each 0.1 mole diol. Dry gaseous HCl was led into the reaction mixture for the given time. The products were neutralized with saturated NaHCO_3 solution, and the aqueous phase was saturated with NaCl and extracted with ether. The combined chloroform and ether mixtures were dried and analyzed gas-chromatographically without further purification. In certain cases the neutralization was omitted and the crude product was analyzed; in these cases the detection and determination of the diols was possible.

In the case of 1,3-diacetoxypentane the amounts of water given in Table VIII were added, and then gaseous HCl was led in under the given experimental conditions. Acetic acid was added to butane-1,3-diol in a 1:1 molar ratio, followed by 2 g powdered anhydrous CaCl_2 for each 0.1 mole diol. Gaseous HCl was led into the reaction mixture under the conditions given in Table VIII.

Reaction of monoacetates with thionyl chloride

Gas-chromatographic separation of the two monoacetate isomers was successful only in the cases of the monoacetates of pentane-1,4-diol and hexane-1,5-diol. In the case of butane-1,3-diol the monoacetate mixture, which presumably also consisted of two components, gave only one peak. For this reason the monoacetate mixtures of butane-1,3-diol and pentane-1,4-diol were reacted with thionyl chloride in pyridine solution [9]. Under such conditions the process should theoretically occur *via* a Walden inversion on both the carbon atoms involved. The results are given in Table IX.

The chromatographic study of the mixture of pentane-1,4-diol monoacetates gave the same result as the thionyl chloride reaction. The two chloroacetate isomers obtained from the butane-1,3-diol monoacetate mixture also indicate that the initial monoacetate mixture contained both isomers, in a ratio corresponding to the chloroacetates formed.

References

- [1] Bartók, M., B. Kozma, J. Apjok: *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Otdel. Khim. Nauk.* **1964**, 2/92
- [2] Bartók, M., B. Kozma, A. S. Gilde: *Acta Phys. et Chem. Szeged* **11**, 35 (1965).
- [3] Nerdel, F., T. H. Remmets: *Z. für elektrochem.* **60**, 377 (1956).
- [4] Dolly, L. J., C. N. Lieske, D. R. Rosencrantz, M. J. Schwarz: *J. Amer. Chem. Soc.* **85**, 47 (1963).
- [5] Pavlova, L. V., F. J. Rachinskii: *Uspekhi Khimii* **37**, 1369 (1968).
- [6] Criegee, R., W. Schnorrenberg: *Annalen* **560**, 141 (1948).
- [7] Arundale, E., L. A. Mikeska: *Uspekhi Khimii* **12**, 223 (1954).
- [8] Elvain, S. M., T. P. Carney: *J. Amer. Chem. Soc.* **68**, 2592 (1946).
- [9] Lucas, H. J., C. W. Gould: *J. Amer. Chem. Soc.* **63**, 2541 (1941).

ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ДИОЛОВ И ЦИКЛИЧЕСКИХ ЭФИРОВ XXXIII. РЕАКЦИЯ ДИОЛОВ С ХЛОРАНГИДРИДАМИ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Ф. Нотеиш, М. Барток и В. Ремпорт

Нами была исследована реакция взаимодействия диолов хлорангидридами. Было изучено влияние расположения гидроксильных групп на протекание реакции, а также на протекание первой стадии реакции — образования диол-моноэфира. Нами было найдено, что нет существенной разницы между реакциями превращения, происходящими с диолами под воздействием ацетилхлорида, с одной стороны и моноэфирами под воздействием газообразного хлористого водорода — с другой. С образованием моноэфиров образуется сложная равновесная смесь, в которой наряду с двумя моноацетатами содержатся также диол и диацетат. В случае диолов с ассиметричной структурой образуется оба изомера моноацетата. 1,3-диолы в случае реакции образования хлорацетата, а 1,3- и 1,4-диолы в реакциях переходов ацильных групп ведут себя как 1,2-диолы, реакции характерные для диолов с раздельными гидроксильными группами проявляются только начиная от диолов имеющих гидроксильные группы в положении 1,4-, 1,5- и выше.

DIE VERWENDUNG VON FURFUROL. XVII*

Metallschmelze als Katalysator heterogener organischer Prozesse in der Dampfphase

Von

L. MÉSZÁROS

Institut für angewandte Chemie der Attila József Universität Szeged, Ungarn

(Eingegangen am 24. Juni 1971)

Wir haben zur oxydativen Dekarboxylierung von Furfurol Bleischmelze verwendet, die mit Luft durchperlt wurde. Eine wässrige, thermische Zersetzung an luftdurchperlter Metallschmelze bei 730°C konnte erfolgreich durchgeführt werden, ebenso auch das Kracken von Rizinusölderivaten. Die katalytische Wirkung ist je nach der verwendeten Metallschmelze verschieden.

Der Metallschmelze-Reaktor ist frei von Wärmegradienten; ein jedes Bläschen bildet ein besonderes Reaktorelement. Die Ausmaßvergrößerung ist durch lineare Berechnung erreichbar.

G. M. SCHWAB schlug in seiner in Verbindung mit den „DECHEMA“-Monographien erschienenen zusammenfassenden Arbeit „Katalyse an flüssigen Metallen“ [1] vor, Metallschmelze als Katalysator für in der Gasphase ablaufende heterogene organische Prozesse zu versuchen.

Wir haben Untersuchungen in dieser Richtung unternommen und mit Hinsicht auf unsere Furfurolverwertungsserie die folgende kurze Zusammenfassung aufgestellt.

Ein Bestandteil unserer für Exportzwecke entwickelten „Kompletten katalytischen Laboratorien I und II“ [2, 3] ist der Metallschmelzbett-Reaktor [4, 5], den wir erfolgreich zur heterogenen, katalytischen oxydativen Dekarboxylierung von Furfurol in der Dampfphase [6] verwendeten. Die überhitzten Dämpfe von Luft-Furfurol und Wasser haben wir bei 300–500°C die Bleimetallschmelze unseres Reaktors durchperlen lassen und so Furan erhalten. Ein jedes Bläschen bedeutete ein Reaktorelement, dessen „Wand“ als Pb/PbO-Redoxsystem, als oxydierender Katalysator wirkte und gleichzeitig auch die Rolle des Wärmeustausches versah [7]. Dieser Reaktor hatte einen Katalysatorraum von 10 l; in Anbetracht seiner siphonartigen Struktur wurde die Flüssigkeit durch die aufsteigenden Blasen in Zirkulation gehalten. So herrschte im Reaktor hochgradige thermische Trägheit bei guter Wärmeleitung; die mittels Strömung homogenisierte Metallschmelze funktionierte ohne Wärmegradienten.

* XVI. Mitteilung s. Acta Phys. et Chem. Szeged 17, 191 (1971).

Wiederholung des Versuches mit 10 ml Bismuthschmelze lieferte ein ähnlich gutes Ergebnis.

Durch Variieren der Metallkomponenten und der Temperatur der Schmelze sowie der angewandten chemischen Reaktionen lassen sich in der Einrichtung vielerlei, chemisch nutzbare Versuche durchführen. Natürlich besitzt ein jedes Metall charakteristische katalytische Eigenschaften und ist so zur Abwicklung unterschiedlicher Reaktionen verwendbar. Gibt man die Katalysatoren auf unter die Metallschmelze gesenkte Träger, so bieten sich weitere Möglichkeiten der Anwendung.

Es wurde auch die petrolchemische Wirkung des Metallachmelzbett-Reaktors mit Blei als Katalysator untersucht [8—10]. Nach der wässrig-thermischen Zersetzung von Petroleum wurde bei 730°C im Bleischmelze-Reaktor ein wasserstoffreiches Gasprodukt von 12500 cal/m³ erhalten. Derartige Gaserzeugnisse können zur Anreicherung von Leuchtgas Verwendung finden oder zur Deckung des Wasserstoffbedarfs von Brennstoffelementen, bzw. nach Trennung zur Nutzbarmachung der einzelnen Komponenten benutzt werden [11].

Auf analoge Weise gelang auch das Kracken von Rizinusölderivaten [12—13]. Im Laufe unserer Arbeiten zur Ausmaßvergrößerung hat sich der Metallschmelze-Reaktor als ein nützliches Modell erwiesen, weil infolge seiner großen Wärmeträgheit und des Fehlens eines Temperaturgefälles sein Querschnitt mittels linearer Berechnung vergrößert werden kann. Es besteht die Möglichkeit, die in Vorversuchen als wertvoll befundenen chemischen Reaktionen für großbetriebliche Zwecke anzuwenden.

In Kenntnis der katalytischen Eigenschaften der einzelnen Metalle sind natürlich industriell verwertbare Resultate nicht nur bei der Anwendung für Oxydationszwecke zu erwarten. Es dürften sich Aspekte auch zur petrolchemischen Verwertung bzw. zur Einfügung als Grundforschungsthema in das ungarische Polyolefin-Programm eröffnen.

Literatur

- [1] Schwab, G. M.: Katalyse an flüssigen Metallen. Dechema Monographien **38**, 205 (1960).
- [2] Mészáros, L.: Complete catalytic laboratories. Vol. 1. Part 1. Process and equipment for the production of furan from furfural by vapour-phase heterogeneous catalytic method. Part 2. Maschinenbuch. Szeged — Budapest, 1963 (1965), A. József University — METRIMPEX—LABOR. 299 p. (305) p. Acta Phys. et Chem. Szeged **8**, Suppl. 1.
- [3] Mészáros, L.: Einwirkung der spezifischen Oberflächenvergrößerung auf kontinuierliche chemische Umwandlungen. Komplette katalytische Laboratorien, II. Acta Phys. et Chem. Szeged **16**, Suppl. 1. (1970).
- [4] Mészáros, L.: Verfahren zur Durchführung heterogener katalytischer Prozesse in der Dampfphase unter beinahe isothermen Umständen. Vortrag. XVIIth International Congress of Pure and Applied Chemistry. München, 30. Aug. — 6. Sept. 1969. Abstracts **2**, 77 (1959).
- [5] Mészáros, L.: Verfahren und Apparate zur Durchführung heterogener katalytischer Reaktionen in der Dampfphase unter isothermen Umständen. Hung. Pat. 146.818 (28. Dez. 1958).
- [6] Mészáros, L., G. Schöbel: Brit. Chem. Eng. **16**, 53 (1971).
- [7] Mészáros, L.: Magy. Kém. Foly. **66**, 369 (1960).
- [8] Schöbel, Gy., S. A. Gilde, L. Mészáros, T. Széll, I. Galambos: Acta Phys. et Chem. Szeged **13**, 125 (1967).
- [9] Gáll, J., Gy. Gyöngyösi: Wärmespaltung von Paraffinen mit Hilfe von Bleischmelzen-Reaktor. Diplomarbeit. Szeged, 1965.

- [10] Schöbel, Gy., L. Mészáros, T. Széll: Eine Einrichtung zur kontinuierlichen thermisch-hydrolytischen Zerlegung von Kohlenwasserstoffen und Versuche mit Hilfe von Metallschmelze Reaktoren. Vortrag. Internationales Symposium für Brennstoffelemente. Dresden, 29. März — 1. April 1967.
- [11] Mészáros, L.: Verfahren zur Herstellung von Grundstoffen zur Elektrodenbereitung für Brennstoffelemente. Vortrag. III. Internationale Tagung für das Studium der Brennstoffzellenbatterien. Bruxelles, 16—20. Juni 1969
- [12] Mészáros, L.: Acta Phys. et Chem. Szeged 16, 59 (1970).
- [13] Mészáros, L., S. A. Gilde: Acta Phys. et Chem. Szeged 15, 163 (1969).

МЕТАЛЛИЧЕСКИЙ СПЛАВ КАК КАТАЛИЗАТОР ГЕТЕРОГЕННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

Л. Месарош

Окислительное декарбоксилирование фурфурола было нами осуществлено с помощью совместного барботирования фурфурола и смеси паров воды и воздуха через сплав свинца. Крекинг проводился успешно при температуре 730°C. Производные клещевинного масла подвергались крекингу тем самым методом. Каталитический эффект изменяется в зависимости от сорта металлического сплава. Реактор, работающий с металлическим сплавом свободен от теплового градиента и каждый пузырёк является отдельным элементом реактора. Реактор может быть увеличен линейным вычислением.

INDEX

<i>C. Bojarski, J. Dudkiewicz und H. Prusko: Über die Konzentrationsdepolarisation und Konzentrationslöschung der Photolumineszenz von Lösungen</i>	3
<i>Э. Лехоцкий и Я. Хевеши: Процессы агрегации красителей в растворах детергента</i>	11
<i>L. Szöllösy and Gy. Garab: Some Investigations on Luminescence Centres of (ZnCd)S:Cu,Cl</i>	21
<i>Á. Süli and L. Michailovits: C.P.D. Measurements on Oxidized Silicon Surfaces</i>	27
<i>L. Gombáy, J. Lang und J. Kispéter: Untersuchungen an in Vakuum Aufgedampften amorphen Selenschichten mit Lichtstreifenbelichtung bei der Absorptionskante</i> ..	39
<i>M. I. Bán: Tetragonally Distorted Tetrahedral ML_4-Complexes. Splitting of the d^2-Configuration in Strong Ligand Field of D_{2d} Symmetry</i>	45
<i>Л. Хакл, Ф. Себени и И. Горват: Термодинамическое и экспериментальное исследование электродных реакции на поверхности ртути в присутствии сульфидов</i>	51
<i>S. A. Gilde, F. Sirokmán and É. Hajdú: Measurement of the Water Vapour Permeability of Films</i>	59
<i>G. Losse: Probleme und Entwicklungstendenzen bei der Festphasenpeptidsynthese</i>	63
<i>M. Marian, B. Matkovics and J. Bariska: Steroids. XVIII. Effect of Ultraviolet Radiation on Aqueous Solution of Sodium 17α-Hydroxy-11-desoxycorticosterone-21-sulfate</i>	79
<i>M. Bartók and B. Prágai: Investigations in the Field of Diols and Cyclic Ethers. XXX. Preparation of Methyl Ethyl Ketone and Butyraldehyde from Butanediol-1,3 in Gas Phase</i>	85
<i>F. Notheisz, M. Bartók and V. Remport: Chemical Transformations of Diols and Cyclic Ethers. XXXIII. Reactions of Diols with Acid Chlorides</i>	89
<i>L. Mészáros: Die Verwendung von Furfurol. XVII. Metallschmelze als Katalysator heterogener organischer Prozesse in der Dampfphase</i>	99

TOMI PRIORES

Acta Chemica, Mineralogica et Physica,	Tom. I,	Fasc. 1—2,	1928—29.
Acta Chemica, Mineralogica et Physica,	Tom. II,	Fasc. 1—2,	1932.
Acta Chemica, Mineralogica et Physica,	Tom. III,	Fasc. 1—3,	1934.
Acta Chemica, Mineralogica et Physica,	Tom. IV,	Fasc. 1—3,	1934.
Acta Chemica, Mineralogica et Physica,	Tom. V,	Fasc. 1—3,	1937.
Acta Chemica, Mineralogica et Physica,	Tom. VI,	Fasc. 1—3,	1938.
Acta Chemica, Mineralogica et Physica,	Tom. VII,	Fasc. 1—3,	1939.
Acta Chemica et Physica,	Tom. I,	Fasc. 1—2,	1942.
Acta Chemica et Physica,	Tom. II,	Fasc. 1—6,	1948—50.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. I,	Fasc. 1—4,	1955.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. II,	Fasc. 1—4,	1956.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. III,	Fasc. 1—5,	1957.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. IV,	Fasc. 1—2,	1958.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. IV,	Fasc. 3—4,	1958.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. V,	Fasc. 1—2,	1959.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. V,	Fasc. 3—4,	1959.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. VI,	Fasc. 1—4,	1960.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. VII,	Fasc. 1—2,	1961.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. VII,	Fasc. 3—4,	1961.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. VIII,	Fasc. 1—2,	1962.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. VIII,	Fasc. 3—4,	1962.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. IX,	Fasc. 1—2,	1963.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. IX,	Fasc. 3—4,	1963.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. X,	Fasc. 1—2,	1964.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. X,	Fasc. 3—4,	1964.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XI,	Fasc. 1—2,	1965.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XI,	Fasc. 3—4,	1965.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XII,	Fasc. 1—2,	1966.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XII,	Fasc. 3—4,	1966.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XIII,	Fasc. 1—2,	1967.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XIII,	Fasc. 3—4,	1967.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XIV,	Fasc. 1—2,	1968.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XIV,	Fasc. 3—4,	1968.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XV,	Fasc. 1—2,	1969.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XV,	Fasc. 3—4,	1969.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XVI,	Fasc. 1—2,	1970.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XVI,	Fasc. 3—4,	1970.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XVII,	Fasc. 1—2,	1971.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XVII,	Fasc. 3—4,	1971.

A kiadásért felelős: Dr. Szalay László

1972

A kézirat a nyomdába érkezett: 1972. március 16. Megjelenés: július

Példányszám: 480

Ábrák száma: 36

Terjedelem: 9,1 (A/5) ív

Készült monó szedéssel, íves magasnyomással, az MNOSZ 5601—54 és az MNOSZ 5602—50 A szabványok szerint